

DIE HARZE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

FOSSILEN HARZE

STEIERMARCKS.

VON

DR. A. F. REIBENSCHUH

PROFESSOR AN DER K. K. STAATS-OBERREALSCHULE IN GRAZ.

SEPARAT-ABDRUCK AUS DEM JAHRESBERICHTE DER K. K. STAATS-
OBERREALSCHULE IN GRAZ, MDCCLXXVII.

GRAZ.

IM VERLAGE DER K. K. STAATS-OBERREALSCHULE.

VEREINS-BUCHDRUCKEREI IN GRAZ.

Ueber die Harze mit besonderer Berücksichtigung der fossilen Harze Steiermarks.

Allgemeines.

Zu den allgemeinsten Pflanzenbestandtheilen gehören die Harze, welchen schon ihrer ungemeynen Verbreitung wegen eine wichtigere Rolle im Leben der Organismen zugehacht werden muß, als bloße Auswurfsstoffe der Pflanzen zu sein.

Die Harze bilden eine Gruppe von Körpern, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen durch eigene Drüsen, die Harzgänge, freiwillig aus den Pflanzen abgeschieden werden oder aus zufälligen, wohl auch absichtlich gemachten Verletzungen und Einschnitten hervorquellen, auch durch Destillation der Brandöle als Rückstand bleiben oder durch Ausziehen der entsprechenden Pflanzentheile mit Alkohol und Verdunsten der Lösung gewonnen werden. Sie sind entweder fest, halb weich oder zum Theil flüssig, und letztere erleiden nicht selten an der Luft durch die Oxydation des ätherischen Oels die Veränderung, dass sie erhärten und dann spröde, leicht pulverisirbare Massen bilden. Die im Mineralreiche vorkommenden natürlichen oder fossilen Harze werden durch Ausgraben oder Ausfischen gewonnen.

Im rohen Zustande sind die Harze amorph, nicht selten von körniger oder getropfter Form, im vollkommen reinen Zustande zeigen einige deutliche Krystallbildung.

Man reinigt die Harze von anderen beigemengten Körpern auf verschiedene Weise.

Die im Milchsaft gewisser Pflanzen mit Gummi und Schleim auftretenden Harze löst man vortheilhaft in Alkohol; es wird nur das Harz gelöst und aus der Lösung wird das reine Harz durch Wasser gefällt. Von den ätherischen Oelen befreit man die Harze durch Destillation mit Wasser, wodurch das Oel verflüchtigt wird.

Die Harze sind farblos oder gefärbt, durchscheinend bis durchsichtig, geruchlos oder aromatisch riechend, was vom beigemengten ätherischen Oele herrührt. Meist geschmacklos, zeigen einige nicht selten einen glänzenden muschligen Bruch.

Die Harze sind im Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen in verschiedenen Verhältnissen löslich.

In kochendem Wasser werden sie weich und zähe, ohne eigentlich zu schmelzen; ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel ziemlich hoch, über denselben erhitzt, zersetzen sich die Harze und verbrennen mit heller, meist stark rufsender Flamme.

Der Destillation unterworfen, liefern sie verschiedene Zersetzungsprodukte; ihre alkoholischen Lösungen röten die Lakmus-Tinktur und treiben beim Kochen aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus.

Dem mehr oder minder ausgesprochenen Charakter einer Säure gemäß vereinigen sie sich auch mit Alkalien und anderen Basen; von den Verbindungen, welche in der Regel nicht krystallisirbar, sind die der Alkalien im Wasser löslich. Sie heißen Harzseifen und ihre Lösungen, die wirklich wie Seifenwasser schäumen, sind durch Säuren unter Abscheidung des Harzes fällbar.

Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sie sich jedoch dadurch, dass sie bei dem Eindampfen ihrer Lösungen keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Abgesehen von ihrem Gehalte an ätherischem Oel sind die meisten natürlichen Harze ein Gemenge mehrerer Verbindungen und Harze selbst, die sich in der Regel äußerst schwierig trennen und rein darstellen lassen.

Man versucht die Trennung meist durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, in kaltem und kochendem Alkohol und Aether.

Man pflegt dann die aus einem natürlichen Gemische abgeschiedenen einzelnen Harze einfach nur nach ihrem Ursprunge und durch die Buchstaben des griechischen Alphabets zu bezeichnen. So kennt man ein Alpha-, Beta- und Gamma-Harz des Copals, der Benzoë u. s. w.

Was die Bildungsweise und die Constitution der Harze anbelangt, so sind unsere Kenntnisse hierüber noch ziemlich mangelhaft. Die Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Harze während des Trocknens bei 100° Sauerstoff aufnehmen und Wasserstoff abgeben, sowie die schwierige Reindarstellung lassen eine genaue Feststellung ihrer wahren Zusammensetzung kaum zu; nicht minder maßgebend ist der Umstand, dass durch die angewandten Lösungsmittel, wie z. B. durch Alkohol, sei es durch Aufnahme von Sauerstoff, wie dies H. Rose bei der Sylvin-Säure beobachtete oder durch theilweise Verbindung mit Weingeist, wie solche bei der den Harzen sehr nahestehenden Lecanorsäure nachgewiesen wurde, Metamorphosen eintreten, wornach die aus den Analysen entwickelten Formeln bedeutend an Zutrauen verlieren.

Dr. W. Heldt hat in seiner auf Veranlassung des Professors J. v. Liebig unternommenen Arbeit „über die Natur des Santonins und die Gesetze der Harzbildung“ *) eine Klassifikation der Harze bezüglich ihrer Bildungsweise aufgestellt, die hier erwähnt werden soll.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 63, pag. 10.

Aus seinen Untersuchungen entwickelte er folgende Gesetze:

1. Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen Oele eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Atomen in Form von Wasser abgeschieden und durch eine entsprechende Menge von Sauerstoff ersetzt wird.

Darnach erscheinen die nach diesem Gesetze gebildeten Körper als einfache Verwesungsprodukte der ätherischen Oele, entstanden auf dieselbe Weise wie die Essigsäure aus Alkohol.

Als Belege hiefür gelten: das Epsilonharz, Harz von *Ceradia furcata*, Helenin, Alphaharz von *Styrax Benzoin*, Santonin, Eugenin, Gummiguttharz, das Weichharz der Myrrhe, Cubebin u. a.

2. Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem früheren Gesetze unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers in das Verwesungsprodukt des ätherischen Oels. Hieher gehören: *Styracin*, *Mastix*, Bernstein, leicht lösliches *Euphorbiumharz*, *Elemiharz* u. a.

3. Eine dritte Klasse bildet sich aus den ätherischen Oelen nach dem ersten Gesetze, doch unter Aufnahme von Sauerstoff in das Verwesungsprodukt des Oeles. Sie sind demnach reine Oxyde dieses Verwesungsproduktes. Es sind dies: *Copaivabalsamharz*, die Harze von *Pinus Abies* (von Johnston), *Dammharz* u. a.

4. Die vierte Klasse von Harzen entsteht nach dem dritten Gesetze unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser in das Oxydationsprodukt. Hieher gehören: die übrigen Harze der Coniferen, *Jalappenharz*, *Phaeoretin* (Braunharz des *Rhabarbers*), *Aporetin* u. a.

5. Endlich werden Harze gebildet durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Oele. Auf diese Weise entstehen: *Weichharz des Elemi*, *Perubalsamharz* u. a.

Dr. Heldt hat zur Bekräftigung der angeführten Gesetze versucht, die Harze aus den ätherischen Oelen, welche in einer und derselben Pflanze gemeinschaftlich vorkommen, auf künstlichem Wege darzustellen. Von der großen Reihe seiner Versuche sei nur erwähnt, dass er bemüht war, krystallisirte *Sylvinsäure*, *Santonin* und *Elemiharz* aus resp. *Terpentinöl*, *Wurmsamenöl* und *Elemiöl* darzustellen, indem er die Oele, in dünnen Schichten ausgebreitet, sechs Monate lang dem Sauerstoffe der Luft aussetzte, andere Portionen mit oxydirenden Agentien, mit *Salpetersäure* und wässriger *Chromsäure* übergoss und die Mischung die gleiche Zeit an einen Ort stellte, an welchem sie dem Sonnenlichte nach Möglichkeit Tags über ausgesetzt war.

Er erhielt nach dieser Zeit nichtkrystallisirbare Materien, die in ihren Eigenschaften von den zu gewinnenden Körpern bedeutend abwichen, so dass das Resultat der Versuche ein negatives war.

Dennoch schloss Heldt, dass die angenommene Entstehungsweise die richtige sei, da sie sich bei einer so großen Anzahl von Körpern nach den einfachsten Gesetzen wiederholt und der Einwurf einer zufälligen Uebereinstimmung durch die große Anzahl von Analogien gänzlich beseitigt wird.

Dafür spricht auch allerdings der Umstand, dass man in einigen Fällen die Verwandlung der ätherischen Oele, die allmählich der Luft ausgesetzt, sich dunkler färben, eine dickere Consistenz und eine saure Reaction annehmen, trotz der hierbei verwickelten Zersetzungen näher verfolgen kann.

So gehen das Bittermandelöl in Benzoësäure, das Zimmtöl in Zimmtsäure und das Cuminol in Cuminsäure durch Sauerstoffaufnahme über. Andere Fälle zeigen wieder eine Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt der meist äquivalenten Menge von Wasserstoff.

Die Constitution der Harze war auch Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von F. W. Johnston*) und auch Unverdorben hat sich mit der Bildung und chemischen Natur der Harze beschäftigt.

Die allgemeinen Ansichten jedoch, die aus diesen Arbeiten resultirten, geben weder für die Entstehungsgeschichte noch den chemischen Stand der Harze eine zureichende Erklärung, da sich nach Hlasiwetz's richtigem Ausspruch unter der harzartigen Beschaffenheit die größte Mannigfaltigkeit von Substanzen verbirgt, so dass der frühere Begriff des Harzes jede chemische Bestimmtheit verloren hat.

Seitdem die Chemie zur Grundlage für den Ausbau des Systems die natürlichen Produkte des Pflanzen- und Thierlebens in den Bereich der Untersuchung zog und glänzende Resultate erzielt wurden, sind auch die Harze Gegenstand eingehender Studien geworden und die Heldt'sche Erklärung mag etwa noch für jene Harze eine Berechtigung haben, welche lediglich Oxydationsprodukte der ätherischen Oele sind, wie etwa das Copal- und Dammarharz, oder der gemeine Terpentin, nicht aber für die Harze, welche aus vertrockneten Milchsäften stammen oder extraktartiger Natur sind, aus denen Zersetzungsprodukte gefunden wurden, welche auf die Gegenwart von Stoffen schliessen ließen, wie man sie vielleicht schon kennt.

Die ausgedehnten Arbeiten „über die Zersetzungsprodukte der Harze durch schmelzendes Kali von H. Hlasiwetz und L. Barth“**) haben interessante Beiträge zur Kenntnis der Harze geliefert. Sie untersuchten das Guajakharz, Galbanum, Drachenblut, Benzoëharz u. v. a. und bedienten sich dabei des folgenden Verfahrens: In eine geräumige Silberschale wurde das feste Kali gebracht, mit wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt und dann das früher gereinigte Harz hinzugegeben. Sobald die Einwirkung mit dem Schmelzen des Kalis als Hydrat beginnt, wird die Masse, die stark schäumt, allmählich homogen, stößt aromatisch riechende Dämpfe aus und unter einer starken Wasserstoff-Entwicklung wird das Harz oxydirt.

Man unterbricht den Prozess, wenn das starke Schäumen im Abnehmen war, löst dann die Masse in der vierfachen Menge des angewandten Kalis und versetzt die Lösung mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 44, pag. 328.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 119, 130, 134, 139 und a. a. O.

Hiebei scheidet sich je nach der Natur des angewandten Materials eine gröfsere oder geringere Menge von Harz ab, namentlich erhält man, wenn man Harze von der Natur des Colophoniums verschmilzt, fast die ganze Menge nach dem Absättigen wieder.

Bei jedem so behandeltem Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit gröfsere Mengen von Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren, von denen ein Theil derselben durch Destillation der Flüssigkeit abgeschieden werden kann.

Die abgesättigte, von Harz und auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali filtrirte Flüssigkeit wurde nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge destillirt, der Destillations-Rückstand mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade der Aether vollständig verjagt.

In der Regel erhielt man beim Stehen dieser Flüssigkeit schon die eine oder die andere der vorhandenen Substanzen krystallisirt, die dann für sich behandelt wurde.

In jedem der Auszüge befand sich ferner eine Substanz, die durch Bleizucker fällbar war und dadurch von anderen nicht fällbaren abgetrennt werden konnte. Das durch die Fällung erhaltene Filtrat wurde nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff für sich behandelt.

Aus den Versuchen ging hervor, dass die Harze sehr verschiedener Pflanzen sich bei der Oxydation durch Kali bis zu einem gewissen Grade ähnlich verhalten.

Ein beträchtlicher Theil jedes Harzes zersetzt sich wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dgl.; ein anderer, seiner Menge nach wechselnder Theil scheidet sich wieder harzig aus, oder es bilden sich humusartige Produkte; niemals fehlen Essigsäure und ihre nächsten Homologen.

Daneben erhält man aber vornehmlich:

1. Protocatechusäure $C_7 H_6 O_4$ aus Guajak, Benzoë, Drachenblut, Asa fötida, Myrrha, Acaroidharz, Opoponax (von Pastinaca opoponax);
2. Paraoxybenzoësäure $C_7 H_6 O_3$ aus Benzoë, Drachenblut, Aloe und Acaroidharz;
3. Phloroglucin $C_6 H_6 O_3$ aus Drachenblut, Gummigutt;
4. Resorcin $C_6 H_6 O_2$ aus Galbanum, Asa fötida, Ammoniak-Gummiharz, Sagapenum, Acaroidharz, und aus allen Umbelliferon liefernden Harzen.

Außerdem tritt bei den Protocatechusäure liefernden Harzen auch Brenzcatechin auf, welches jedenfalls nur ein secundäres Zersetzungsprodukt dieser Säure ist und ein in kleinen Mengen auftretender Körper mit einer roten Eisenreaktion.

Vereinzelt wurde bei der Aloe das Orcin, bei Galbanum eine dem Orcin homologe Verbindung und die Isumvitinsäure und Brenzweinsäure beim Gummigutt gefunden.

Da die vier Hauptprodukte stets in reichlicher Menge auftreten, so muß man annehmen, dass sie nicht zufällige oder wechselnde Beimengungen, sondern die Zersetzungsprodukte der wesentlichen Bestandtheile sind.

Man hat ferner nachgewiesen, wie in einigen Fällen diese Produkte aus anderen krystallisirten, nicht harzartigen Bestandtheilen der Harze entstehen können, so die Protocatechusäure aus der Ferulasäure, die Paraoxybenzoesäure aus der Paracumarsäure.

Das Phloroglucin ist als ein sehr häufiges Spaltungsprodukt der wahren Glykoside, Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucide angetroffen worden, während das Resorcin im nächsten Zusammenhange mit dem Umbelliferon steht.

Die flüchtigen Fettsäuren aber können theils primäre, theils secundäre Zersetzungsprodukte sein.

Die durch die Analysen gewonnenen Formeln der Zersetzungsprodukte, die sogar Glieder oder Isomeren mehrerer Reihen sind, ließen vermuten, dass man in den Harzen, welche diese Produkte liefern, Uebergangsglieder dieser Verbindungen zu suchen habe. Ausgehend von der Idee, dass diese Vermutung zur Gewissheit würde, wenn es gelänge irgend ein Glied dieser Reihen künstlich zu verharzen und aus dem gewonnenen Harze die von den natürlichen Harzen darstellbaren Zersetzungsprodukte zu erlangen, versuchte H. Hlasiwetz die natürlichen Harze nachzubilden, um sich dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, wie diese Körper in den Pflanzen entstehen mögen.

Da es in der Natur mancher Aldehyde liegt, sich leicht durch starke Alkalien und concentrirte Säuren in harzige Produkte umzusetzen, so wurde der Versuch mit Bittermandelöl begonnen, in der Absicht, daraus Benzoëharz zu erlangen. Hlasiwetz wählte Phosphorsäureanhydrid, welches er in kleinen Partien in das Bittermandelöl unter Vermeidung jeder Erhitzung eintrug. Das Oel verfärbte sich, wurde gelbbraun und war nach einigen Tagen fest. Mit warmem Wasser behandelt, erhielt man zunächst eine, durch unzersetztes Oel flüssige, dickliche Masse, die aber, gut gewaschen und vom Wasser getrennt nach dem Verjagen des überschüssigen Oels auf dem Wasserbade, leicht zu einem in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, geruchlosen, kolophoniumähnlichen Harze eintrocknete. In Alkohol gelöst und mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure versetzt schieden sich Harzflocken aus, die ein gelblich-braunes, fast geschmackloses Pulver bildeten. Die Analyse gab Zahlen, die dem von van der Vliet analysirten Alphaharz der Benzoë so nahe kamen, als es bei solchen Substanzen erwartet werden kann. Der trockenen Destillation unterworfen, gab das Harz ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure neben einem kohligen Rückstande. Mit schmelzendem Alkali gab es Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure, welche letztere, nachdem beide durch Schwefelkohlenstoff getrennt waren, zur Beseitigung jeder Zweifel analysirt wurde.

Nachdem er so vom Bittermandelöl mittelst direkter Oxydation durch das Zwischenglied der Benzoësäure zur Paraoxybenzoësäure gelangte und sich das Auftreten dieser Säure bei der Oxydation des Benzoëharzes sonach einfach

erklärt, so kam er zu dem Schlusse, dass ein Theil des Benzoëharzes aus Bittermandelöl entsteht, und der Benzoëbaum *Styrax Benzoin*, Bittermandelöl oder eine dieses liefernde Verbindung produziert.

Das Bittermandelölharz¹ steht mitten zwischen Bittermandelöl und Benzoësäure, aber gewiss ist das Harz kein Gemisch dieser beiden Substanzen, sondern ein Zwischenglied des Ueberganges des einen in das andere, eine Verbindung, für die uns bis jetzt ebenso eine zulässige Betrachtungsweise fehlt als eine Erklärung, worin die verharzende Wirkung der Phosphorsäure liegt, es wäre denn, dass sie disponirt, den Sauerstoff der Luft zur Ozonbildung und dadurch zur Oxydation zu veranlassen.

Da die Protocatechusäure häufig auch als Oxydationsprodukt der Harze auftritt, so wurde die künstliche Bildung eines Harzes versucht, welches direkt Protocatechusäure lieferte.

Es wurde nach demselben Vorgange aus Eugensäure Eugenharz dargestellt, welches kolophoniumartig aussah und in weingeistiger Lösung einen prachtvollen veilchenblauen Dichroismus zeigte. Die Analyse ergab, dass es wie das Harz des Bittermandelöls als ein Uebergangsglied zweier um ein Atom Sauerstoff differirender Verbindungen zu betrachten ist, und mit Kali oxydirt, lieferte es in der That beträchtliche Mengen von Protocatechusäure.

Indem diese Versuche die Zersetzungsprodukte der Harze bezüglich ihrer Entstehung zu erklären trachten, zeigen sie gleichzeitig, dass die Harze, welche nicht von Terpenen stammen sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen. Da sie stets Terpenharz eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsprodukte derselben bei.

Da in Drachenblut und Gummigutt Phloroglucin gefunden wird, so müssen in diesem Harze auch Stoffe vorhanden sein, welche dasselbe liefern.

In letzterer Beziehung scheinen die Phlobaphene, deren einige beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, andere auch Phloroglucin liefern, nicht ohne Wesenheit zu sein.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält bekanntlich eine braunrote Substanz, die Ursache der Farbe und Beschaffenheit jener Pflanzentheile.

Staehtlin und Hofstetter, die sich zuerst mit diesem Stoffe beschäftigt haben, nannten ihn Phlobaphen.

Die Bedeutung der Phlobaphene ist im chemischen System eine geringe, im Leben der Pflanzen dagegen eine um so gröfsere, da sie als nie fehlende Produkte des Stoffwechsels von der Vegetation in ungeheuren Quantitäten erzeugt, damit das ganze Zellgewebe der äufseren Bedeckung erfüllen.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside hat das Bildungsvermögen der Bäume und Sträucher, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seinen Höhepunkt erreicht und diese hohe Zusammensetzung bedingt eine Mannigfaltigkeit an Zersetzungsprodukten und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie, während sie bei der Bildung der Blatt- und Blütenfarbstoffe funktioniren, in jene einfacheren Verbindungen zerlegt werden, die wir künstlich aus ihnen darzustellen im Stande sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen.

Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Phlobaphen liefernde Substanz in den Säften der Prosenchymzellen kreist.

Jene Partien derselben, die in die nach außen gelegenen und mit der Luft am meisten in Berührung befindlichen Zellschichten gelangen, erleiden durch die Oxydation eine Zersetzung und scheiden das früher gelöste Phlobaphen aus, welches nun Verwandlungen zugänglich sein dürfte.

Welches die primären und welches die secundären Produkte gewisser Vegetationsprozesse sind, ist nicht gut zu unterscheiden, doch lässt sich vermuten, dass das Phloroglucin und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Produkte der Zerstörung sind, da sie bis jetzt noch nirgends frei gefunden wurden.

Darnach scheint der Aufbau mit Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, Pflanzensäuren und Zuckerarten zu erfolgen, die Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihen Produkte einer Rückbildung zu sein, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung erfolgt. In diesen Metamorphosen erscheinen die Bildung von Glycosiden, Paarungen von Kohlenhydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen als Durchgangspunkte, und auch die Harze scheinen in diesen Umwandlungen eine Stelle einzunehmen.

Zum Schlusse dieser Erörterungen, welche einer der letzten Abhandlungen des um die Wissenschaft so hochverdienten und derselben zu früh entrissenen Forschers H. Hlasiwetz*) entnommen sind, sei noch der Anschauung der Pflanzenphysiologen gedacht, welche die Abstammung der Harze aus den Gerbstoffen behaupten, indem die botanische Charakteristik sich zumeist an die äußere amorphe Form hält; ohne in die divergirenden Meinungen hierüber näher einzugehen, sei nur erwähnt, dass manche Harze und Gerbstoffe allerdings durch ihre Zersetzungsprodukte eine Beziehung erkennen lassen.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Harze Nitrosäuren, andere ein Gemenge von Camphor- und Camphoronsäure, welches früher als Camphresinsäure bezeichnet wurde.

Man unterscheidet:

1. Hartharze. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, spröde, von glasartigem Bruche und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.
2. Weichharze, Balsame. Diese sind Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel oder Gemenge, die zu diesem in naher Beziehung stehen. Sie erscheinen flüssig oder halbflüssig, weich und knetbar und gehen durch Oxydation des ätherischen Oels nicht selten in Hartharze über.

*) Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren etc. im J. f. pr. Chemie, 105. Bd.

3. Schleim- oder Gummiharze. Durch Eintrocknen des freiwillig oder nach Einschnitten ausfließenden Milchsaftes gewisser Pflanzen entstanden, bilden sie Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit, eine Emulsion, sind nur theilweise in Alkohol löslich und führen die pharmaceutische Bezeichnung „Gummi-Resinae“.

4. Erdharze oder fossile Harze. Harzähnliche Körper, welche sich im Torf, in fossilen Pflanzen oder Braunkohlen vorfinden.

Die Harze finden in der Technik und Medizin mannigfaltige Anwendung.

Sie liefern die schnell trocknenden Firnisse und man unterscheidet je nachdem sie in Alkohol, Terpentinöl oder fetten trocknenden Oelen gelöst wurden, Weingeist-, Terpentin- und fette Lackfirnisse. Von einigen Harzen macht man Harzseifen und Kitte, einige liefern Farbstoffe und andere können sogar wie das Fichtenharz zur Erzeugung von Leuchtgas verwendet werden.

Im Folgenden findet sich eine kurze Uebersicht der praktisch wichtigeren Harze mit Benützung der neueren Untersuchungen über dieselben.

Hartharze.

Harze der Nadelhölzer.

Aus der Rinde der zur Familie der Coniferen gehörenden Bäume fließt freiwillig oder aus darin erzeugten Einschnitten in reichlicher Menge ein Weichharz, der Terpentin, unter welchem Namen ursprünglich das halbflüssige Harz von *Pistacia Terebinthus* gegolten hat.

Der Terpentin, welcher der Hauptmasse nach aus Hartharz, welches in Terpentinöl gelöst ist, besteht, ist eine mehr oder weniger durchsichtige, gelbliche oder rötliche, zähe klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack, die sich an der Luft unter Verharzung des ätherischen Oels allmählich mehr und mehr verdickt.

Wird der Terpentin unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, so geht das Terpentinöl über und der Rückstand, eine gelbliche, zerreibliche Masse von schwachem Geruch bildet den sogenannten gekochten Terpentin, *Terebinthina cocta*.

Nimmt man die Destillation ohne Zusatz von Wasser vor, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, welches nach dem Erkalten eine gelbbraune, durchscheinende, spröde und glänzende Harzmasse bildet, welche leicht schmelzbar und in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich ist.

Von den im Handel vorkommenden Harzsorten, für welche der Terpentin den Ausgangspunkt bildet, sind noch das weiße Harz, *Pix alba*, und das burgundische Pech, *Pix flava*, zu erwähnen.

Das weiße Harz, auch *Resina alba* genannt, wird aus dem gemeinen Fichtenharze gewonnen, indem man es umschmilzt und durch Stroh filtrirt; wie-

derholt man diese Operation, die auf die Dunklerfärbung des Produktes Einfluss nimmt, so erhält man das burgundische Pech.

Das schwarze oder Schusterpech des Handels, welches nicht selten Theer enthält, ist das Schmelzprodukt geringerer Sorten von Fichtenharz und bleibt auch bei der trockenen Destillation sehr harzreicher Holzarten, nachdem das Harz- oder Kienöl übergegangen, im Rückstande zurück.

Das Colophonium, sowie die an der Luft allmählich erhärteten Harze der Nadelhölzer enthalten verschiedene Harzsäuren von gleicher Zusammensetzung.

Nach früheren Untersuchungen von Trommsdorf, Siewert, Rose u. a. entspricht die Zusammensetzung des Colophoniums der Formel $C_{20}H_{32}O_2$; es ist aber ein Gemenge isomerer Säuren von dieser Zusammensetzung von amorpher Pininsäure mit krystallisirbarer Sylvinsäure, etwas Pimarsäure und der Colopholsäure.

Nach Maly*) besteht Colophonium fast ganz aus Abietinsäureanhydrid, welches mit wässrigem Alkohol in Abietinsäure übergeht. — Digerirt man Colophonium längere Zeit mit 70procentigem Alkohol, gießt die Lösung ab und löst den Rückstand in 90procentigem Alkohol, so scheidet sich aus der heifs filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine Krystallmasse aus, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, farblose Krystallblättchen bildet. Diese nach Maly zweibasische Säure wurde von Strecker**) als einbasische Sylvinsäure bezeichnet.

Die Säure ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, schmilzt bei 129° und liefert mit Alkalien amorphe, im Wasser lösliche Salze.

Die Pimarsäure bildet den Hauptbestandtheil des Galipot, des im Handel vorkommenden Harzes von Pinus maritima; sie ist mit der früheren Säure isomer, unterscheidet sich aber wesentlich von derselben. Sie krystallisirt in harten Krusten, ist schwerer löslich als dieselbe; schmilzt erst bei 149° und geht bei der Destillation im luftleeren Raume in Abietinsäure über. Sie siedet über 320° und liefert zum Theil krystallinische Salze.

Eine als Pininsäure mit der Abietinsäure (Sylvinsäure) bezeichnete isomere Verbindung hat man für die amorphe Modification dieser Säure gehalten; Maly ist der Ansicht, dass die Sylvinsäure, vielleicht auch die Pimarsäure mit dem Hydrat der Abietinsäure identisch sei, die Pininsäure dagegen Abietinsäureanhydrid sei.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert das Colophonium Isophthalsäure, Trimellithsäure und schliesslich Terebinsäure.

Mit Schwefel von der Hälfte seines Gewichtes bis zu 400° erhitzt, bildet sich aus Colophonium ein Kohlenwasserstoff, Colophtalin, eine weisse flockige Masse, welche mit Salpetersäure erhitzt, Oxycolophtalin, eine orangegelbe krystallinische Substanz gibt. Das Colophonium verbindet sich mit Basen zu Salzen, die Harzseifen, von welchen die Alkaliseifen in Wasser löslich sind.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 149, 244; Bd. 161, 115.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 150, 131.

Die Produktion dieses und verwandter Hartharze wird in sehr vielen Waldgegenden betrieben, namentlich liefert Nordamerika ansehnliche Quantitäten. Von besonders schöner Beschaffenheit ist das französische Colophonium.

Das Colophonium findet vielfache Anwendung; bekannt ist die Anwendung zum Bestreichen des Geigenbogens, um sein Weggleiten über die Saiten zu verhindern; es dient zur Darstellung von Salben und Pflastern, Kitten und Firnissen; beim Löten der Metalle als Reduktionsmittel; die Natronharzseife findet in der Papierfabrikation und als Zusatz zu den gewöhnlichen Seifen Anwendung. Das aus ihm gewonnene Harzöl liefert durch Umdestilliren zwei Produkte, von welchen das flüchtigere, der Harzgeist oder Pinolin zu Beleuchtungszwecken und als Ersatz des Terpentinöls in Gebrauch steht, während das minder flüchtige, das fixe Oel, mit Thran, Schmierseife etc. gemischt, zur Darstellung des Patent-Wagenfettes dient.

Copalharz. Dammarharz.

Unter dem Namen „Anime“ diente im Altertum ein Harz zu Räucherungen, welches aus Süd-Arabien und den gegenüber liegenden afrikanischen Ländern stammte. Diese Bezeichnung erhielt sich auch für mexikanische und südamerikanische Harze bis ins 18. Jahrhundert, doch begegnet man dem Namen Copal bereits im 16. Jahrhundert, wo der spanische Arzt Nikolaus Monardes die in Mexiko bei religiösen Ceremonien verwendeten Harze beschrieb und unter sich und vom Bernstein zu unterscheiden suchte. Allmählich, als derartige Harze eine gröfsere Verwendung fanden, wurden verschiedene Harze, ohne Berücksichtigung der botanischen oder geographischen Abstammung als Copal bezeichnet; sogar Harze früherer geologischer Epochen gehören hieher, wie der Copal von Zanzibar, auch ostindischer, Bombay- oder Salem-Copal genannt, eine der besten Copal-sorten, die an der afrikanischen Ostküste aus der Erde gegraben wird und früher nur über Ostindien zu uns gelangte, jetzt aber direkt von Zanzibar und Mozambique versendet wird.

Die grösste Menge der Copale liefern Bäume aus den Geschlechtern Hymenaea, Trachylobium und Guibourtia, Familie der Cäsalpineen, welche an den Küsten West- und Ost-Afrikas und Süd-Amerikas vorkommen.

Der ostindische Copal stammt von *Canarium bengalense*, Familie der Burseraceen, und auch die Familie der Dipterocarpeen ist durch die *Vateria indica* unter den Stammpflanzen der Copale vertreten.

Es ist nicht möglich die einzelnen Handelssorten mit voller Bestimmtheit auf ihre Abstammung zurückzuführen, zumal sich unter ihnen auch Harze der australischen Dammara-Arten als Cowrie- oder Kauri-Copal befinden.

Im allgemeinen sind die Copale dem Bernstein ähnlich und sind um so wertvoller, je nachdem sie sich demselben namentlich auch in der Härte nähern. Ein Hauptunterscheidungsmittel vom Bernstein liegt in der Prüfung auf Bernsteinsäure, welche den Copalen fehlt.

Die Copale erscheinen in Stücken von der Gröfse der Körner bis zu der von zentnerschweren Klumpen wie die Cowrie-Copale; sie sind hellgelb bis braun oder rötlich, durchsichtig bis durchscheinend, von grossem Glanze und muschligem Bruche, geschmack- und geruchlos und schliessen nicht selten Insekten ein.

Man unterscheidet harte und weiche Copalsorten; den Uebergang bildet der Copal von Accra mit einem dem Copaivabalsam ähnlichen Geruch und der braune Copal von Benin.

Die harten, besseren Copale erweichen in Aether zu einer gallertartigen Masse und schmelzen bei 340° , während die weichen, minderen Copalsorten schon bei 180° schmelzen und leichter löslich sind.

Der Copal von Zanzibar bildet unregelmässige, verschieden grosse Stücke, die im rohen Zustande mit einer braunen sandigen Schichte bedeckt sind, welche nach dem Waschen die dieser Sorte eigentümliche Oberfläche verleiht. Die Stücke erscheinen punktiert und mit nadelkopfgrossen Wäzchen bedeckt, welches Aussehen ganz passend als Gänschaut bezeichnet wird. Er ist blassgelb bis braunrot, fast bernsteinhart und klar und wird in Wien, Paris u. a. O. als Bernstein-Imitation zu Schmuck- und Drechslerarbeiten verwendet.

Der Copal von Sierra Leone, kommt theils in farblosen Kugeln und Tropfen, theils in unreinen flachen Stücken, der Copal von Benguela in Stücken vor, welche mit einer gelblichweissen Schichte bedeckt sind. Dieser und der Copal von Angola, der von einer roten Kruste bedeckt erscheint, werden durch Waschen gereinigt; ersterer ist dann hellgelb, letzterer goldgelb.

Zu den weichen Copalen gehört der Kugel-Copal von der Westküste Afrikas; er ist weich, klebrig und tritt in mehr oder minder kugeligen Stücken auf.

Die Copale enthalten keine oder sehr geringe Mengen ätherischen Oels, welches unter die Terpene gehören dürfte; die Harze, woraus sie bestehen, sind noch wenig studirt und scheinen nach Filhol's Untersuchung durch Oxydation nach verschiedener Richtung aus $C_{10}H_{16}O$ hervorgegangen zu sein. Schibler will unter den Produkten der trockenen Destillation eine geringe Menge einer in mikroskopischen Krystallen anschliessenden Copalsäure bemerkt haben.

Das Dammarharz stammt von Pinus Dammara auf den Mollukken und von Dammara australis, einer Conifere Neuseelands. Es kommt in unregelmässigen, dem Copal sehr ähnlichen Stücken in den Handel, ist farblos oder gelb, spröde, von glänzendem Bruch und ohne Zersetzung mit einem terpentinartigen Geruch schmelzbar.

Es enthält mindestens zwei Harze, die in heissem Alkohol lösliche, weisse krystallinische Dammarsäure und das darin unlösliche Dammaran.

Die Lösungen der Copale und des Dammarharzes in Leinöl oder Terpentinöl geben vorzügliche Firnisse.

Gummilack.

Gummilack ist ein Harz, welches aus den jüngeren Theilen mehrerer in Ostindien einheimischer Bäume, namentlich Feigenarten (*Ficus religiosa*, *F. indica*, auch *Croton lacciferus*) auf den Stich eines Insektes, des Weibchens der Lack-schildlaus (*Coccus laccae*), welches in die verletzte Stelle seine Eier legt, ausfließt. Durch die Substanz der Thiere enthält der Gummilack rothfärbende Eigenschaften.

Man unterscheidet Stocklack, Körnerlack, Klumpenlack und Schellack. Das Rohprodukt ist der Stocklack. Er besteht aus den mit dem Harze überzogenen Zweigenden der Lackbäume, die röhrenartige oder rinnenförmige Massen von matt braunroter oder brauner Farbe bilden und an der Innenseite die Zellen, deren jede ein Weibchen beherbergt, erkennen lassen. Die Zellen sind entweder leer oder mit Coccusrot, einem Farbstoffe, der oft einige Procente beträgt, erfüllt.

Der Stocklack ist ein Hauptausfuhr-Artikel für Calcutta, da er in großer Menge in Ostindien, namentlich in Bengalen längs des Ganges und in Siam gesammelt wird.

Der Körnerlack ist der von den Zweigen abgelöste Gummilack; er kommt in kleinen braunroten Körnern vor oder ist braungelb, wenn ihm durch Auskochen ein Theil seines Farbstoffes bereits entzogen wurde. Durch Schmelzen des Körnerlackes und Formen in Stücke erhält man den Klumpenlack.

Der Schellack oder Tafellack ist der seines Farbstoffes beraubte und umgeschmolzene Stocklack. Dieser wird mit Wasser ausgezogen, geschmolzen und auf Steinplatten oder Pisangblätter in dünnen Schichten ausgebreitet. Der Schellack erstarrt dann zu dünnen, spröden, braunen, durchscheinenden Stücken. Je heller und durchsichtiger der Schellack ist, für um so wertvoller hält man ihn. Auch künstlich gebleichter Schellack von weißer Farbe ist ein Handelsartikel. Er schmilzt in der Wärme, löst sich in Alkohol in allen Verhältnissen, weniger in Aether und dient zur Bereitung von Firnissen, Kitten, im gepulverten Zustand statt des Schwefels zu Feuerwerkssätzen, zur Erzeugung von Polituren für Tischler und zu Fabrikaten des Siegelacks.

Der Schellack ist ein Gemenge vieler Stoffe; außer Farbstoff, verschiedenen Harzen und Wachs enthält er auch fette Säuren.

Guajakharz.

Es stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume und kommt in großen Klumpen oder in tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es ist außen blaugrün, im Bruche braun, hart, spröde und glasglänzend und besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen scharfen bitteren, brennenden Geschmack.

Das Guajakharz ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Die Guajaka-Tinktur, die alkoholische Lösung des Harzes, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung

des Lichtes und der Elektrizität, sowie durch die Oxyde der edlen Metalle, Salpetersäure und die Superoxyde, durch die Haloide und auch gewisse organische Substanzen, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m. blau gefärbt, eine Erscheinung, deren Ursache noch nicht näher bekannt ist. Aufser verschiedenen Harzen enthält es die der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure und die Guajakharzsäure, aus welcher durch vorsichtige Destillation ein Gemenge von Guajacol und Pyroguajacin*) hervorgeht. Mit schmelzendem Kali behandelt liefert das Harz Protocatechusäure.

Die Guajacylsäure $C_6 H_8 O_3$ wird durch Alkohol aus dem Harze aufgelöst, an Baryt gebunden und aus dem im Wasser löslichen Barytsalze durch Schwefelsäure ausgefällt.

Sie ist im Wasser leicht löslich und ohne Zersetzung sublimirbar.

Die Guajakharzsäure $C_{20} H_{26} O_4$ erhält man, wenn man das Harz mit Kalkmilch auskocht und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Die beim Verdunsten des Weingeistes hinterbleibende Säure löst man in warmer concentrirter Natronlauge und scheidet aus dem erhaltenen Natronsalze durch Salzsäure die reine Säure ab. Sie ist im Wasser unlöslich und bildet farblose, spröde Nadeln, die bei 77° schmelzen.

Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes gehen neben Wasser ölarartige Körper über, aus denen man durch Rectification zuerst das Guajacen $C_5 H_8 O_1$ später Guajacol und Kreosol, und zuletzt das krystallinische Pyroguajacin $C_{10} H_{22} O_3$ erhält.

Das Guajacen ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nach bitteren Mandeln riecht und bei 118° siedet; das Guajacol ist ein farbloses, an der Luft nachdunkelndes Liquidum von mild aromatischem an Perubalsam erinnernden Geruch, während das Kreosol, dem Guajacol sehr ähnlich nur etwas wenig mild riechend ist.

Das Pyroguajacin $C_{10} H_{22} O_3$ bildet irisirende Blättchen, die in Alkohol löslich sind.

Das Guajakharz dient als Heilmittel.

Benzoëharz.

Dieses Harz wird aus Styrax Benzoïn, einem Baume aus der Familie der Styraceae, auf den Sunda-Inseln und in Siam gewonnen. Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten, von denen die Benzoë von Siam officinell ist.

Diese ist an den Kanten durchscheinend, auf dem Bruche erkennt man ein Gemenge von weissen, gelben und dunkelbraunen plattgedrückten Stücken, von denen die weissen zerbrochenen Mandeln ähnlich sehen, weshalb diese Sorte auch Mandelbenzoë heisst.

Die Calcutta-Benzoë kommt in großen Blöcken vor, die aus einer sehr spröden, schmutzig rotbraunen harzglänzenden, porösen Masse und kleinen

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 119, 266.

helleren Thränen besteht. Die Benzoë von Sumatra endlich bildet hellbraune Massen mit eingelagerten opalartigen Thränen.

Der Bruch der Benzoë ist muschlig, glänzend, das Pulver von brauner Farbe, der Geruch angenehm vanilleartig, der Geschmack süßlich scharf und balsamisch.

Das Harz der Benzoësäure enthält neben einer geringen Menge eines ätherischen Oels Benzoësäure und nach Unverdorben drei (das Alpha-, Beta- und Gammaharz), nach E. Kopp vier (noch ein Deltaharz) verschiedene Harze. Kolbe und Lautemann*) haben nachgewiesen, dass die verschiedenen Benzoësorten neben Benzoësäure, welche daraus schon durch Sublimation dargestellt werden kann, auch Zimmtsäure enthalten, Aschoff fand in einer Sumatrabenzoë sogar nur Zimmtsäure. Zur Prüfung auf diese kocht man die Benzoë mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und erwärmt mit übermangansaurem Kali, wodurch bei Gegenwart von Zimmtsäure durch Oxydation derselben der Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

Schwefelsäure färbt sich mit den Harzen der Benzoë carmoisinrot; die Flüssigkeit gibt mit Kalk gesättigt ein lösliches Kalksalz. Durch Auskochen mit kohlensaurem Natron erhält man Benzoësäure, Zimmtsäure und Gammaharz gelöst, der Rückstand gibt an Aether Alphaharz ab, während Betaharz ungelöst bleibt. Bei der trockenen Destillation der Benzoëharze erhält man nach E. Kopp**) ölbildendes Gas, eine feste Substanz, vielleicht den Riechstoff der Benzoë und ein mit Benzoësäure gemischtes Destillat von Carbonsäure.

Bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die Harze der Benzoë erhielten H. Hlasiwetz und L. Barth***) Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und flüchtige Fettsäuren.

Nach Löwe's Versuchen ist die Benzoësäure nur zum geringeren Theile in der Benzoë fertig gebildet, die gröfsere Menge soll erst beim Erhitzen erzeugt werden. Dagegen spricht jedoch die Erfahrung, dass man auf nassem Wege bei geeigneter Methode mehr Benzoësäure aus dem Harze erhält, wie auf trockenem Wege durch Sublimation, und verschiedene Versuche haben die Vermutung bestätigt, dass der Sauerstoff an der Bildung der Benzoësäure keinen Antheil hat.

Das Benzoëharz dient zur Darstellung der Benzoësäure, als Räucher mittel, als Zusatz zum Siegellack u. s. w.

Harz von *Ficus rubiginosa*. Sandarac.

Stammt von einem in Australien einheimischen Baume, von *Ficus rubiginosa* und enthält neben einem amorphen Harze, dem Sycoretin, den Essigsäure-Aether des dem Benzylalkohol isomeren Syccerylalkohols $C_{18}H_{30}O$. Beide lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 137, 229.

**) Compt. rend. de l'acad. 19, pag. 1269.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 134, 265.

Sandarac ist das Harz von der in der Berberei häufig wachsenden *Thuja articulata*. Es ist blassgelb, durchsichtig und kommt in länglichen, etwas bestäubten Stücken vor. Sein Geruch ist schwach, der Geschmack balsamisch bitter.

Er ist in Alkohol und ätherischen Oelen löslich und dient zur Herstellung von Firnissen.

Mastix. Animacharz.

Mastix ist ein wohlriechendes Harz, welches aus der Rinde des Stammes von *Pistacia Lentiscus* L. ausfließt. Die Mastixpistazie ist ein immergrüner Strauch oder kleiner Baum aus der Familie der Anacardiaceen und wird in Portugal, Spanien und Italien, vorzüglich aber auf der Insel Chios kultivirt.

Es kommen zwei Sorten in den Handel, der Körner-Mastix und der gewöhnliche Mastix. Ersterer ist der von den Stämmen gesammelte; er besteht aus Tropfen oder Körnern, die gelb und durchsichtig sind und einen glasartigen Bruch besitzen. Sie haben einen angenehm balsamischen Geruch, der besonders in der Wärme hervortritt. Ausgelesene Stücke, die durch Abreiben ein mehliges Aussehen bekommen, bilden den Serailmastix oder Fliscari, der jedoch nur selten Handelsartikel ist.

Der gewöhnliche Mastix oder Mastix in Sorten ist das auf der Erde ausgelesene Harz, welches große, unreine und gefärbte Stücke liefert.

Smyrna, Konstantinopel, Triest, Venedig, Marseille und andere Hafenplätze sind wichtige Handelsplätze für den Mastix, der zu Firnissen, besonders zu Gemäldefirniss, zu Kittten, zu Räucherpulver u. dgl. verwendet wird und, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, ein in Alkohol lösliches Gemenge verschiedener Harze ist.

Das Animaeharz oder Courbarilharz fließt aus Einschnitten des Stammes von *Hymenaea Courbaril*, eines zu den Caesalpineen gehörenden, in Westindien und Südamerika einheimischen Baumes. Es bildet blassgelbe leicht zerreibliche Stücke mit glasigem Bruch, riecht besonders beim Erwärmen angenehm, ist unlöslich im Wasser, löst sich aber theilweise in kaltem, vollständig in siedendem Alkohol. Dieses Löslichkeitsverhältnis wird durch das Vorhandensein zweier Harze bedingt, wovon das erstere identisch zu sein scheint mit dem Terpentinarharz, während das letztere, in Nadeln krystallisirend nach Laurent*) der Formel $C_{20} H_{32} O$ entspricht.

Acaroidharz, Xanthorrhoeaharz.

Stammt von verschiedenen Arten der in Neuholland einheimischen *Xanthorrhoea*, namentlich von *Xanthorrhoea hastilis* aus der Familie der Liliaceen.

Es ist ein gelbes, hartes und zerreibliches Harz, riecht balsamisch und schmeckt aromatisch adstringirend; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge, die alkalische Lösung enthält benzoësaures und zimmtsäures Salz. Das Acaroidharz schmilzt schon in gelinder Wärme und entwickelt einen, dem Tolubalsam ähnlichen Geruch; bei der trockenen Destillation bildet

*) Annal. chem. phys. 66, p. 315.

sich ein leichtes, neutrales Benzol und Cinnamol haltendes und ein schweres saures Oel, welches neben Phenol etwas Zimmt- und Benzoëssäure enthält.

Das Harz löst sich vollständig in erwärmter Salpetersäure und liefert neben geringen Mengen von Oxalsäure und Nitrobenzoëssäure eine reichliche Menge von Pikrinsäure, so dass es vortheilhaft zur Darstellung derselben benutzt werden kann. Das Harz wurde von Stenhouse*) und Johnston**) näher studirt und Hlasiwetz erhielt beim Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoëssäure, etwas Resorcin, eine zuerst auch aus der Benzoë erhaltene Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoëssäure und Brenzkatechin.

Alouchiharz.

Kommt aus Madagaskar und zwar nach Valmont de Bomare von einem Baume, dort Timpi genannt, nach anderen von Wintera aromatica. Es ist ausen weißlich, innen schwärzlich, marmorirt, leicht zerreiblich, riecht stark gewürzhaft und hat einen pfefferartigen, bitteren Geschmack.

Bonastre fand darin ein im kalten Weingeist leicht lösliches, ein darin schwer lösliches Harz, ein widerlich riechendes ätherisches Oel und einige andere Produkte.

Elemiharz.

Dieses dem Copal ähnliche Harz stammt von Amyris elemifera aus Westindien und A. ceylonica aus Ostindien.

Es enthält ein zu den Camphenen gehöriges ätherisches Oel, das Elemiöl und ist daher in frischem Zustande weich, erhärtet aber bald und hat einen balsamischen Geruch und Geschmack. Im heißen Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten ein Theil in kleinen weißen Krystallen, Amyrin, ab, welcher Körper neutral reagirt und bei 174° schmilzt. Das unkrystallisirte Harz ist viel leichter in Alkohol löslich und reagirt sauer.

Arbol-a-Brea-Harz.

Dieses Harz, welches dem Elemiharz ähnlich ist, rührt von Canarium album, einer auf den Philippinen wachsenden als Arbol-a-Brea (Theerbaum) bezeichneten Pflanze her. Es ist gelblich oder grau, nicht homogen, von eigentümlichem aromatischen Geruche, weich, klebrig und schon im heißen Wasser schmelzend. Es wurde von Maujean, Bonastre und Baup untersucht.

Letzterer*) erhielt von 100 Theilen Harz durch Destillation mit Wasser 7.5 Theile ätherisches Oel. Der Rückstand enthält jedoch immer noch ätherisches Oel zurück neben vier verschiedenen krystallisirbaren Harzen; kalter 85proc. Alkohol löst aus dem Harze Brein, Bryoidin und Breidin auf, während Amyrin zurückbleibt, welches mit siedendem Alkohol von 95 Procent umkrystallisirt wird.

Das Harz enthält außerdem Holzfaser und andere Unreinigkeiten.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, 84.

**) Ebendasselbst, Bd. 44, 330.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, 312.

Jalappenharz. Scammonium.

Die Jalappenharze des Handels stammen von zwei amerikanischen Windenarten, von *Convolvulus Schiedeanus* und *Convolvulus Orizabensis*. Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft des Rhizoms von *Convolvulus Scammonia* L. aus dem Oriente sein.

Während die Wurzel von *Convolvulus Schiedeanus*, *Convolvulin*, ein durch Weingeist daraus extrahierbares Glykosid enthält, findet sich in *Convolvulus Orizabensis* und im Scammoniumharz das stickstofffreie Jalappin, welches sich mit Säuren oder Barytwasser behandelt, in Scammonolsäure und Traubenzucker spaltet. Diese Harze finden ihrer purgirenden Eigenschaften wegen in der Medizin Anwendung.

Drachenblut.

Dieses Harz stammt von verschiedenen in Afrika, Ostindien und Südamerika wachsenden Bäumen, unter denen *Daemonorops Draco*, eine auf den Molukken einheimische Palme den größten Theil der Handelswaare liefert.

Man gewinnt es entweder aus den reifen Früchten dieses Baumes, die das Harz in blutroten Tropfen ausschwitzen und sich allmählich mit einer Kruste überziehen, oder man macht namentlich bei den anderen dieses Harz liefernden Bäumen Einschnitte in den Stamm.

Das Einsammeln geschieht auf verschiedene Weise. Entweder schabt man die Früchte ab, wodurch nicht selten Fruchttheile mit in das Harz gelangen und seinen Werth vermindern, oder man kocht die Früchte mit Wasser aus und formt das auf dem Wasser schwimmende Harz in beliebige Massen, oder man setzt die Palmfrüchte der Einwirkung von Wasserdampf aus, wobei das reichlich hervortretende Harz in Stangen geformt wird.

Man unterscheidet demnach Drachenblut in Körnern, in Stangen und in Massen (*Sanguis Draconis in lacrymis, in baculis und in massis*).

Das erste besteht aus verschieden großen, runden, außen rot bestäubten Körnern, das zweite kommt in 40—48 Cm. langen, 2½ Cm. dicken braunroten Stangen vor, die in Palm- oder Schilfblätter gewickelt sind, und das dritte bildet verschieden große flache Kuchen und große unförmliche Stücke.

Die beste Sorte ist gleichmäßig dunkelbraunrot, undurchsichtig, leicht zerbrechlich, auf dem Bruche glänzend, geruch- und geschmacklos, gibt ein blutrotes Pulver und zeigt einen schönen roten Strich. Es ist in Alkohol fast vollständig löslich, verbrennt mit lichter Flamme und entwickelt einen angenehmen Geruch. Das Harz enthält etwas Benzoësäure und gibt bei der Destillation Toluol, Metastyrol und Benzoësäure.

H. Hlasiwetz und L. Barth, welche Drachenblut von *Calamus Draco*, *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draco* mit schmelzendem Kali behandelten, erhielten als Hauptprodukt Paraoxybenzoësäure, Phloroglucin, Benzoësäure, kleine Mengen von Oxalsäure und wie die Menge der Paraoxybenzoësäure die des Phloroglucins überwog, auch nicht unbeträchtliche Mengen der Säure C_{14}

$H_{12} O_7$, im umgekehrten Falle einen krystallinischen Körper von der Formel $C_9 H_{10} O_4$, welche auch der Veratrumsäure entspricht. Das Drachenblut findet in der Medizin, zum Färben alkoholischer Flüssigkeiten und Firnissen Anwendung.

A l o ë.

Unter dem Namen Aloë versteht man den eingedickten Saft verschiedener Pflanzenarten der Gattung Aloë (Asphodeleen), welche im südlichen Afrika, aber auch in Ost- und Westindien, der Barberei, Griechenland, Malta und Sicilien heimisch sind.

Die fleischigen Blätter dieser kraut- oder baumartigen Pflanzen enthalten unter der lederartigen Epidermis zunächst eine grüne Zellschicht, in welcher Krystalle von oxalsaurem Kalk zerstreut sind; die Mittelschicht der Blätter besteht aus eiweißreichem schlaffen Zellgewebe und an der Grenze beider Zellschichten liegen die Gefäßsbündel, deren jedes auf seiner, der grünen Zellschicht zugekehrten Seite in der ganzen Länge von mehreren Reihen zarter Zellen begleitet wird, welche den grünlich-gelben bitteren Aloësaft enthalten, der durch freiwillige Verdunstung oder Verdampfen über Feuer zur Trockne gebracht wird.

Man unterscheidet im Handel folgende Aloësorten:

1. Aloë hepatica, Leber-Aloë, wird in Griechenland, dem Archipel und Arabien aus Aloë vulgaris, A. socotrina und A. purpurascens bereitet, ist leberbraun, undurchsichtig, im Bruch glänzend mit eigentümlichen Streifen, an den Kanten wenig durchscheinend und gibt wie die folgenden ein rhabarbergelbes Pulver.
2. Aloë Barbadosis, Aloë von Barbados, kommt von Barbados und Jamaika in Kürbisflaschen in den Handel, ist schwarzbraun, im Bruch uneben, wenig wachsglänzend und riecht angehaucht nach Safran.
3. Aloë Socotrina. Die Socotrin-Aloë kommt von der Insel Socotora, von Melinda und Zanzibar an der Ostküste von Afrika, und wird, da sie innen noch weich, meist in England durch Dampf getrocknet. Sie ist braunrot, im Bruch muschlig, glasglänzend, an den Kanten granatrot durchscheinend und von angenehmem Geruche.
4. Aloë carpensis seu lucida, Cap-Aloë aus Aloë arborescens, Commelini, Lingua, spicata u. a. bereitet, ist der Socotrin-Aloë sehr ähnlich, hat eine tiefbraune Farbe mit grünlichem Schein, gibt aber ein grünlichgelbes Pulver und entwickelt beim Anhauchen einen widrigen Geruch.
5. Aloë curassavica, von der Insel Curaçao und A. de Mockha sind seltener vorkommende, geringe Sorten.

Alle Aloësorten stimmen in ihrem eigentümlichen aromatischen Geruche, ihrem intensiv bitteren Geschmacke und ihrer purgirenden Wirkung als auch in ihren vorwiegenden Bestandtheilen überein. In der Wärme erweichen sie, geben bei der trockenen Destillation zuerst Wasser mit kleinen Mengen eines flüchtigen den Aloëgeruch bedingenden Oeles, später ein essigsäurehaltiges Destillat und zuletzt ein theeriges Produkt, unter Hinterlassung von Kohle mit Kali- und Kalksalzen. An der Luft erhitzt, entzündet sich die Aloë und brennt mit leuch-

tender Flamme. In Alkohol fast vollständig löslich, wird sie von Aether wenig angegriffen. Die alkoholische Lösung ist officinell.

In ihrem gleichen Gewichte Wasser löst sich die Aloë zu einer dicklichen Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Verdünnung der harzartige Bestandtheil zum größten Theile wieder abscheidet. Der in Wasser lösliche Theil ist als Extractum Aloës officinell, der im Wasser unlösliche, das Aloëharz, ist anfangs weich, erhärtet allmählich an der Luft und ist im reinen Zustande ohne bitteren Geschmack.

Robiquet hat den löslichen bitteren Bestandtheil, der von Trommsdorff als Seifenstoff, von Pfaff als eigentümlicher Aloëstoff betrachtet wurde, näher untersucht und den in Wasser und Weingeist löslichen blassgelben oder dunkelroten Körper als Aloëtin bezeichnet, mit welchem Winkler's Aloëbitter übereinstimmte.

Spätere Untersuchungen ergaben, dass diese Substanzen Gemenge seien und die Muttersubstanz aller Aloësorten der krystallisirbare, leicht veränderliche Bitterstoff Aloïn sei; er wurde von T. und H. Smith*) aus Barbados-Aloë isolirt, von Groves**) später in anderen Aloësorten aufgefunden und von Stenhouse***) genauer untersucht. Rochleder und Czumpelick fanden in der Socotrin-Aloë aufser Aloïn noch einen andern krystallisirbaren in Weingeist löslichen Körper, ferner ein schön gelbes mit Salzsäure sich blutrot färbendes Harz, wahrscheinlich die Muttersubstanz, die beim Erhitzen der Aloë mit Schwefelsäure Paracumarsäure liefert und einen Gerbstoff neben dessen Zeretzungs-Produkten, welcher Eisenoxydsalze schwärzt.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aloë will Robiquet zwei krystallisirbare Verbindungen, das Chloralöl und Chloralis erhalten haben; nach neueren Untersuchungen von Finckh†), der Robiquet's Verfahren sowohl auf den wässerigen als auch alkoholischen Aloëauszug anwandte, resultirte nur Chloranil $C_6 Cl_4 O_2$ neben harzigen Substanzen, besonders wenn eine weingeistige Aloëlösung mit Salzsäure versetzt und gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen wurde. Von concentrirter Salpetersäure wird Aloë in gelinder Wärme mit brauner oder grüner Farbe gelöst und dann mit zuerst schwacher, später aber stürmischer Gasentwicklung angegriffen. Wendet man 8 Theile Säure auf 1 Theil Aloë an und verdampft nach beendeter Reaction die saure Mischung theilweise, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickoxydgas ein flockiges, gelbes Säuregemenge, die Aloësäure oder künstliches Aloëbitter ab, von welchem durch Zusatz von Wasser ein weiterer Antheil gefällt wird. Es entsteht nach einander Aloëresinsäure, Aloëtinsäure und Chrysammensäure, welche den gelben Niederschlag bilden, neben Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die Drogue, Socotora Aloë, liefert bei der Einwirkung von schmelzendem Alkali im ätherischen Auszug eine reichliche Krystallisation von Paraoxybenzoë-

*) Jahresb. d. Chem. 1850, 545.

**) Jahresb. d. Chem. 1856, 680.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 77, 208.

†) Jahresb. d. Chem. 1865, 526.

säure und außer Fettsäure Orcin. Hlasiwetz erhielt aus 1000 Gramm Socotrin-Aloë etwa 12 Gr. reines Orcin und nahe 68 Gr. rohe Paraoxybenzoësäure.

Mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, gibt die Aloë neben gasförmigen Produkten eine ölige Flüssigkeit, das sogenannte Aloësol, eine farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, das an Bittermandelöl erinnert.

Die Aloë dient als Arzneimittel.

Olibanum.

Olibanum, bekannter als Weihrauch ist der erhärtete Harzsaft von mehreren Amyrideen, namentlich *Boswellia papyrifera*, *serrata* und *floribunda* und wird in Abessinien und Ostindien gesammelt. Er kommt in Körnern oder Tropfen von Haselnussgröße vor, die von einem mehligem Ueberzuge wie bestäubt aussehen. Er hat eine hell- oder rötlichgelbe Farbe, einen glänzenden Bruch und ist durchsichtig und spröde.

Der Weihrauch enthält ätherisches Oel in wechselnder Menge und außerdem Gummi. Er ist in Wasser wenig, in Alkohol fast ganz löslich. Da er beim Verbrennen einen angenehmen balsamischen Geruch entwickelt, wird er als Räuchermittel verwendet.

Conimaharz, Hyawagummi.

Das Conimaharz ist das Harz des Weihrauchbaumes *Icica heptaphylla*, in Britisch-Guiana einheimisch. Das weiße oder gelbliche Harz hat einen angenehm balsamischen Geruch und ist ein Gemenge, welches namentlich aus dem ätherischen Oel Conimen, einem krystallisirbaren Harze Icacin und einem amorphen Harze besteht.

Das ätherische Oel wird durch Destillation des Harzes mit Wasser erhalten, während das krystallisirbare Conimaharz, welches $\frac{1}{5}$ des rohen Harzes beträgt, aus der Lösung des Harzes in Alkohol in seidenartig glänzenden Nadeln anschießt.

Die Mutterlauge hinterlässt beim Abdampfen das amorphe gelbe in Alkohol leicht lösliche Harz.

Das Conimaharz wird allein oder mit anderen wohlriechenden Harzen statt Weihrauch angewendet; da weder das Icacin noch das fossile Harz beim Erhitzen einen balsamischen Geruch entwickeln, so scheint die Ursache desselben das beigemengte ätherische Oel zu sein.

Weichharze, Balsame.

Terpentin.

Unter Terpentin versteht man ein Gemenge von Terpentinöl und Harz, welches durch Einschnitte in die Rinde mehrerer zur Familie der Coniferen gehörenden Bäume gewonnen wird.

Je nach seiner Abstammung hat der Terpentin verschiedene Namen und wechselnde Eigenschaften.

Der deutsche oder gemeine Terpentin von *Pinus sylvestris*, *Pinus Abies* und *Pinus austriaca* stammend, bildet eine graugelbe, dicke, zähe, klebrige, trübe Masse von eigentümlichem Geruch und reizendem bitteren Geschmacke.

Er ist in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Masse und wird in den Fichtenwäldern Deutschlands, in Thüringen und auf dem Schwarzwalde, sowie in Oesterreich in reicher Menge gewonnen.

Venetianischer Terpentin stammt von *Pinus Larix* und wird vorzüglich in Südtirol gewonnen, von wo er in sogenannten Lägeln, in langen, schmalen, auf einer Seite platten Fässchen verschickt wird. Der französische Terpentin oder Terpentin von Bordeaux ist der von *Pinus maritima* aus den Wäldern zwischen Bordeaux und Bayonne stammende; den nordamerikanischen Terpentin liefert *Pinus palustris*, den englischen *Pinus australis*. Seltener erscheinen im Handel: der ungarische Terpentin von *Pinus Cembra*, der cyprische von *Pistacia Terebinthus* und der Canadabalsam von *Pinus balsamica*, dessen feinste Sorte in der Optik Anwendung findet.

Durch Destillation mit Wasser erhält man das rohe Terpentinöl, welches aber, da es nicht selten Ameisensäure und Bernsteinsäure enthält, wiederholt über Kalk und Chlorecalcium destillirt wird.

Das rectificirte Terpentinöl zeigt je nach seiner Abstammung, namentlich in Bezug auf physikalisch-optische Eigenschaften gewisse Abweichungen.

Der Terpentin findet aufser zur Darstellung von Terpentinöl und Hartharzen und als Zusatz zu Harzgemengen, um ihre Sprödigkeit zu verhindern, auch in der Medizin Anwendung.

Storax.

Der flüssige Storax von *Liquidambar styraciflua* aus Mexiko oder von *Liquidambar orientalis* aus Java stammend, ist eine braune, dickflüssige Masse von einem eigentümlichen angenehmen Geruch. Im Handel findet sich auch ein fester Storax, der ursprünglich aus *Storax officinalis* gewonnen wurde, gegenwärtig aber als *Storax calamita* ein Gemenge dieses Balsams mit Sägespänen der Storax- und Zimmtrinde bildet.

Der flüssige Storax enthält neben einigen nicht näher untersuchten Harzen einen aromatischen Kohlenwasserstoff, das Styrol, das Styracin (zimmtsäures Styryl) und freie Zimmtsäure.

Das Styrol wird aus dem Storax durch Destillation mit Wasser und kohlen-saurem Natron dargestellt, das Styracin durch Behandeln des mit kohlen-saurem Natron gekochten Storax mit kaltem und kochendem Alkohol gewonnen. Während das Styrol ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum ist, bildet das Styracin büschelförmig vereinigte, farblose Krystallnadeln.

Der Storax dient in der Medizin und Parfumerie, sowie zur Darstellung der Zimmtsäure im Laboratorium, die daraus gewonnen wird, indem man den Storax mit Kalium- oder Natriumcarbonatlösung kocht, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure die Zimmtsäure daraus niederschlägt.

Mekkabalsam.

Der Mekkabalsam, der ursprünglich den Namen Balsam für sich in Anspruch nahm, wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense gewonnen und kommt, da er im Oriente ein sehr geschätztes Cosmeticum bildet, fast gar nicht auf den europäischen Markt.

Er ist von hellgelber Farbe, dünnflüssig und von sehr angenehmem Geruche; mit Wasser versetzt scheidet sich ein sprödes, blassgelbes Harz aus, welches deutlich den Geruch nach Moschus zeigt.

Copaivabalsam.

In Brasilien finden sich mehrere baumartige Copaifera-Arten, Familie der Leguminosen, welche in den vielen das Holz der Stämme der Länge nach durchziehenden Canälen den Copaivabalsam als ein hellgelbes, klares Gemenge von Harz und ätherischem Oel in reicher Menge enthalten.

Meist sind es *Copaifera officinalis*, *C. guianensis*, *C. coriacea* und *C. Langsdorffii*, welche als Quellen des Balsams genannt werden.

Es genügen schon geringe Einschnitte oder Bohrungen, um den Balsam aus den Stämmen dieser Pflanzen in beliebiger Menge zu gewinnen und es ist eine bekannte Thatsache, dass der Reichtum an Balsam, der im südlichen Venezuela schlechtweg „el aceite“, das Oel genannt wird, nicht selten ein Bersten der Stämme der Copaivabäume veranlasst. Im Handel unterscheidet man mehrere Copaivabalsamsorten. Die eine gelangt aus dem Gebiete des Casiquiare, Rio Negro und anderer der nördlichen Zuflüsse des Amazonenstromes nach der Mündung des großen Stromes als Pará-Balsam in den Handel; eine zweite, der Maracaïbo-Balsam wird über Maracaïbo und Cartagena aus Nord-Venezuela und die dritte vom Orinoco über Ciudad-Bolivar, Demerara und Trinidad verschifft. Andere Sorten kommen von Maranhao und Rio de Janeiro und eine dem amerikanischen Balsam sehr ähnliche Art, der Gurjunbalsam von *Dipterocarpus turbinatus* kommt aus Vorder- und Hinterindien in den Handel.

Die Copaivabalsame sind in Bezug auf Entstehung und Zusammensetzung den Terpentin ähnlich, und so gut wie diese bei aller Uebereinstimmung unter sich doch je nach der Quelle ihrer Abstammung abweichende ätherische Oele und Harze enthalten, ebenso weit gehen auch die Copaivasorten auseinander.

Im allgemeinen stellt jeder Copaivabalsam ein dem Terpentinen ähnliches hellgelbes, klares Liquidum von dicklicher Consistenz dar; das specifische Gewicht der verschiedenen Sorten liegt zwischen 0.94 und 0.99, der Geruch ist eigentümlich balsamisch, der Geschmack bitterlich scharf und kratzend. Sie sind fast immer mischbar mit absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzin, enthalten aber verschiedene Mengen von ätherischem Oel, dessen Gehalt nicht selten zwischen 34 bis 60 Procent schwankt.

Das optische Verhalten der Copaivabalsame hat sich nach den hierüber angestellten Versuchen verschieden gezeigt. B u i g n e t*) fand, dass die Rotations-

*) Jahrb. pharm. 40, p. 266.

ebene des polarisirten Lichtes durch den Maracaïbobalsam nach rechts, durch denjenigen von Pará nach links abgelenkt wird. Ein käuflicher Maracaïbobalsam, 12·9° rechts drehend, lieferte nach Prof. Dr. Flückinger in Straßburg ein im gleichen Sinne stark drehendes Harz, während sich das davon abdestillirte Oel nur wenig optisch wirksam erwies. Durch Mischung von Sorten entgegengesetzten Rotationsvermögens lässt sich darnach ein optisch indifferenten Balsam herstellen.

Die Bestandtheile der Copaivabalsame, das Oel und die Harzsubstanz sind je nach der Sorte verschieden.

Das ätherische Oel, nach Straufs*) $C_{20} H_{32}$, welches zu den Camphenen gehört und durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, ist dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich gefärbt, von eigentümlichem Geruch, wird beim Kochen braun und dickflüssig, färbt sich mit Chlor blau, zuletzt grün und scheidet eine weiße krystallinische Masse**) ab.

Mit Chlorwasserstoffgas behandelt, scheidet sich beim Erkalten ein krystallisiertes Chlorhydrat, salzsaures Copahen, Copaiven oder Copaivilen ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird; es ist ein farb- und geruchloser Campher, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, der bei 77° schmilzt und bei 185° siedet. In der Mutterlauge des krystallisirbaren Chlorhydrats wollen Soubeiran und Capitaine***), welche sich mit dem Copaivaöl beschäftigten, auch noch ein flüssiges gefunden haben.

Die Harzsubstanz soll ein Gemenge zweier Harze sein, deren eines, Copaivasäure $C_{20} H_{30} O_2$, saure Eigenschaften besitzt, während ein anderes indifferent oder sehr schwach sauer ist.

Die Copaivasäure wurde zuerst von Schweitzer dargestellt durch Behandlung des Balsams mit Ammoniak bei einer Temperatur von — 10°. Sie bildet durchsichtige, farblose, lange Prismen, die in Alkohol, Aether und vielen Oelen löslich sind und dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Abietinsäure zeigen. Eine Oxcopaivasäure $C_{20} H_{28} O_3$ wurde von Fehling als Absatz des Parábalsams angetroffen, während Straufs die Metacopaivasäure $C_{22} H_{34} O_4$ aus Maracaïbo-Balsam darstellte, indem er denselben mit Natronlauge kochte und das in Lösung bleibende Salz mit Chlorwasserstoff fällte. Dieselbe ist in Aether und Alkohol löslich, schmilzt erst bei 206° und dürfte mit der von Werner†) aus dem Gurjunbalsam durch Schütteln mit kohlen-saurem Ammonium erhaltenen Säure identisch sein.

Der Copaivabalsam, der schon in der Mitte des 17. Jahrhunderts als Balsamum indicum album einen Artikel der deutschen Apotheken bildete, dient als Heilmittel in der Medizin und zuweilen als Zusatz zu Firnissen.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 148.

**) Blanchet, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 7, 156.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 34, 321.

†) Jahresber. d. Chem. 1862, 461.

Perubalsam.

Der Perubalsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem in Südamerika einheimischen Baume und wird namentlich in St. Salvador, auf der sogenannten Balsamküste gewonnen.

Der freiwillig ausfließende Balsam ist ursprünglich eine hellgelbe ölige Flüssigkeit von stark aromatischem, vanilleartigem Geruche; er erhärtet an der Luft, wird dann rotgelb oder braun, ist zerreiblich und wird in diesem Zustande nur selten in Kürbisschalen zu uns gebracht.

Der im Handel in Eisentrommeln oder irdenen, lederumnähten Krügen gefüllte peruvianische Balsam ist meist durch Auskochen der Zweige des oben erwähnten Balsambaumes gewonnen, er ist braun gefärbt, hat einen vanilleartigen Geruch, einen bitteren, hinterher scharfen, kratzenden Geschmack und Syrupconsistenz. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure, zimmtsäures Benzyl, (Cinnamein), Styracin, benzoësaures Benzyl und Harze, die man noch wenig kennt.

In einem weißen Balsam, der aus Central-Amerika kommt, wurde ein krystallinischer Stoff *Myroxocarpin* aufgefunden, der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten wird. Der Perubalsam, der nicht selten im Handel mit *Copaivabalsam* und *Ricinusöl* gefälscht erscheint, wird als Parfum, als Zusatz zu Räuchermitteln, Liqueuren, zur *Chocolade* u. s. w. verwendet.

Tolubalsam.

Dieser Balsam, der sich durch einen angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch auszeichnet, stammt von *Myrospermum toluiferum*, einem in Columbien wachsenden Baume. Er ist im frischen Zustande dünnflüssig und hellgelb, wird aber mit der Zeit dunkler, dicker und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er enthält neben zwei Harzen benzoësaures und zimmtsäures Benzyl und freie Zimmtsäure und gibt mit Wasser destillirt geringe Mengen des zu den *Camphenen* zählenden ätherischen Oels *Tolen*, $C_{10}H_{16}$. Von den beiden Harzen ist das in Alkohol lösliche Harz braun, durchscheinend, in der Kälte brüchig und schmilzt bei 60° , der in Alkohol unlösliche Theil, welcher vermutlich durch Oxydation des löslichen Harzes entsteht, dagegen bräunlichgelb und schmilzt erst über 100° . Für sich der trockenen Destillation unterworfen, liefert er *Toluol* C_7H_8 , (*Methylbenzol*).

Schleimharze.

(G u m m i - R e s i n a e.)

Asa fötida.

Dieses durch seinen widerlichen penetranten Geruch mit Recht als Stinkasant bezeichnete Schleimharz ist der eingetrocknete Milchsaft, welcher aus den Wurzeln mehrerer in Persien und Indien heimischen *Ferula*-Arten, namentlich von *Scorodosma fötidum* und *Ferula Asa fötida* gewonnen wird.

Im Handel erscheint dieses Schleimharz in losen, kleineren, runden Körnern oder in Form von unregelmäßigen größeren Stücken, die oft durch Pflanzentheile, Erde u. dgl. verunreinigt sind.

Asa fétida ist nur bei sehr niederer Temperatur spröde und pulverisirbar, bei gewöhnlicher Temperatur weich, zähe und klebrig. Das Harz ist bräunlich-gelb, auf dem frischen Bruche muschlig und weiß, ändert jedoch an der Luft bald die Farbe, indem es rötlichviolett anläuft. Es enthält in 100 Theilen, 65 Harz, 19·5 löslichen Gummi, 11 Bassorin, 3·6 ätherisches Oel, außerdem äpfelsauren Kalk, Holzfaser u. s. w.

Nach Brandes enthält Asa fétida zwei Harze, ein in Aether lösliches und ein darin unlösliches. Johnston*) fand für das von ihm aus der weingeistigen Tinktur dargestellte Harz die Formel $C_{20} H_{26} O_5$.

Nach Hlasiwetz ist das Harz ein Gemenge, welches eine krystallisirbare Säure, die Ferulasäure, enthält, welche durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker und Zersetzen des gewaschenen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt wird.

Die so gewonnene Ferulasäure bildet farblose, in heißem Wasser und Alkohol lösliche rhombische Nadeln, welche bei 154° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen.

Beim Schmelzen des Harzes mit Kalihydrat bildet sich neben flüchtigen Fettsäuren Protocatechusäure und Resorcin, auf 100 Theile Harz etwa 9·4 Theile Protocatechusäure und 3·4 Theile Resorcin.

Das ätherische schwefelhaltige Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, wurde von Hlasiwetz und Stenhouse untersucht. Ersterer destillirte das Harz mit Wasser aus Glasegefäßen zur Vermeidung von Schwefelmetall, welches das Oel färbt. Das Oel ist lichtgelb, dünnflüssig, von penetrantem Asa fétida-geruch. Es ist im frischen Zustande sauerstofffrei, schmeckt milde, hintennach kratzend, reagirt neutral, löst sich ziemlich reichlich in Wasser, leicht in Aether oder Alkohol und siedet unter Zersetzung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei $135-140^{\circ}$. An der Luft nimmt es leicht Sauerstoff auf und entwickelt etwas Schwefelwasserstoff.

Das stickstofffreie Oel**) enthielt von verschiedenen Bereitungsweisen 64·2—69·3 Kohlenstoff auf 9·1—10·5 Wasserstoff und 20·2—25·4 Schwefel; diese verschiedene Zusammensetzung lässt auf ein Gemenge schließen, wahrscheinlich von $C_{12} H_{22} S_2$ und $C_{12} H_{23} S$. Das Verhalten des Oels, besonders die bei der Oxydation desselben häufig auftretende Valeriansäure neben anderen Fettsäuren spricht dafür, dass im Oele das Radikal $C_{12} H_{22}$ enthalten ist; nähere Untersuchungen über die Construction der Verbindung und über die Zusammensetzung des Oels fehlen.

Asa fétida findet nur in der Medizin Anwendung.

*) Phil. Transact. 1840, p. 354.

**) Hlasiwetz, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 44, 309.

Euphorbium. Galbanum.

Ersteres, der eingetrocknete Milchsafte von *Euphorbia officinarum*, bildet schmutziggelbe, wachsglänzende Körner von brennend scharfem Geschmacke, die in Pulverform die Schleimhäute heftig angreifen. Das Harz wird zu blasenziehenden Pflastern verwendet.

Das Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer Pflanze des Orients, bildet durchscheinende Körner oder eine bräunlichgelbe, wachsartige glänzende Masse, die weich, zähe und klebend ist und einen starken unangenehmen Geruch besitzt. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert das Galbanum Umbelliferon $C_6 H_4 O_2$ und mit Aetzkali geschmolzen Resorcin.

Ammoniakgummi, Gummi ammoniacum.

Das Ammoniakharz, auch Oschakgummi genannt, ist ein in der Arzneikunde gebräuchliches Gummiharz, von welchem man das afrikanische und persische unterscheidet.

Das afrikanische Ammoniakgummiharz, im Altertum allein bekannt und gebräuchlich, stammt von einer in Nordafrika einheimischen Umbellifere, von *Ferula Tingitana* und bildet hellbräunliche, aus Thränen zusammengefllossene weiche Massen. Es kommt nicht in den deutschen Handel und ist nicht untersucht.

Das persische Gummiharz ist der eingetrocknete Milchsafte der in Armenien und Persien einheimischen *Dorema Ammoniacum* und kommt in blassgelblichen, wachsartig glänzenden Körnern oder in weicheren dunkleren Massen mit eingesprengten Thränen und beigemischten Verunreinigungen vor.

Das persische Gummiharz hat einen eigentümlichen balsamischen Geruch und scharfen bitteren Geschmack.

In der Kälte spröde, erweicht es schon durch die Wärme der Hand, schmilzt aber bei stärkerem Erhitzen nur schwierig und theilweise.

Bei der trockenen Destillation liefert es neben einer wässerigen Essigsäure, Ammoniak und Brenzkatechin enthaltenden Flüssigkeit zuerst ein dünnflüssiges gelbes Oel, später öligen Theer und hinterlässt Kohle mit Kali- und Kalksalzen. Nach Sommer*) unterscheidet es sich von anderen Gummiharzen der Umbelliferen, dass im Destillate Umbelliferon fehlt.

Mit Wasser destillirt, gibt es nur geringe Mengen eines ätherischen Oels, dem es seinen Geruch verdankt.

Das Harz, durch Destillation des alkoholischen Auszuges gewonnen, ist eine durchsichtige, gelbe Masse vom Geruche des Gummiharzes, schmilzt bei 54° und wurde von Johnston mit der Formel $C_{40} H_{50} O_9$ bezeichnet. Der in Alkohol unlösliche Theil des Gummiharzes hinterlässt bei der Behandlung mit Wasser eine gallertartige Substanz von den Eigenschaften des Bassorins.

Mit Salpetersäure liefert das Ammoniakgummiharz Styphninsäure (Trinitroresorcin) und Camphresinsäure. Durch Schmelzen mit Aetzkali erhielten Hlasiwetz und Barth neben Oxalsäure und flüchtigen Fettsäuren vorzüglich Resorcin.

*) Jahresb. der Chemie 1859, p. 574.

Gummigutt.

Dieses gelbe Gummiharz ist der eingetrocknete Milchsafft von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta*, Bäume aus der Familie der Guttiferen, die in Indien und auf den indischen Inseln gedeihen. In den Handel kommt das Gummigutt in Form von Kuchen oder Klumpen, in Stangen oder hohlen Rohrstäben und bildet eine dunkelgelbe, spröde, aufsen oft grünlich bestäubte Masse von wachsglänzendem Bruche, die sich im Wasser mit schöner gelber Farbe löst und einen scharfen, hintennach süßlichen Geschmack besitzt.

Die beste Sorte ist siamesisches Gummigutt, welches meist in Röhren oder Rollen über Canton und Singapore in den Handel kommt; weniger rein ist das Schollen- oder Klumpengummi. Das Gummigutt lässt sich leicht zu einem schönen gelben Pulver zerreiben, ist in Alkohol und Ammoniak mit roter Farbe löslich und findet in der Medizin als drastisches Purgirmittel, zur Darstellung des Goldlackes und als Malerfarbe Anwendung.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Isumvitinsäure, Brenzweinsäure und Phloroglucin.

Sagapenum. Opoponax.

Ersteres wird aus dem Milchsafte der in Persien vorkommenden *Ferula persica* gewonnen, enthält zwei verschiedene Harze und bildet gelbliche oder braune Körner, oder braune durchscheinende Massen von lauchartigem Geruche, welcher von einem ätherischen Oele herrührt. Da es, mit Aetzkali geschmolzen, viel Resorcin liefert, so ist es ein gutes Material für die Darstellung dieses Körpers.

Opoponax wird aus der Wurzel einer Umbellifere, *Pastinacca Opoponax*, erhalten, welche in der Levante wächst. Es bildet bräunliche, auf dem Bruche wachsglänzende Körner, nach Liebstöckel und Ammoniakgummi riechend, hat einen bitteren Geschmack und enthält ein in Alkalien mit roter Farbe lösliches Harz, welches bei 50° schmilzt. Bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali entstehen Protocatechusäure und Brenzcatechin.

Myrrhe.

Die Myrrhe ist der getrocknete Milchsafft eines in Arabien und auf der Westküste des roten Meeres wachsenden Baumes aus der Familie der Burseraceen, *Balsamodendron Myrrha*. Die Myrrhe besteht aus fettglänzenden, durchsichtigen oder durchscheinenden Körnern von Erbsen- bis Wallnussgröße, ist von gelb- oder rotbrauner Farbe, ziemlich spröde, von eigentümlichem balsamischem Geruche und gewürzhaft bitterem, etwas zusammenziehendem Geschmacke. Sie schmilzt in der Wärme und ist in Wasser und Alkohol theilweise löslich. Sie enthält ätherisches Oel, Harze, Gummi und findet in der Heilkunde Anwendung.

Bdelliumharz.

Man unterscheidet davon eine afrikanische und eine indische Sorte. Das afrikanische *Bdellium* stammt von *Balsamodendron Africanum*, einer zur Familie

der Amyrédeae gehörenden am Senegal einheimischen Pflanze und kommt meist mit dem sogenannten Senegalgummi in den Handel, aus dem es in den europäischen Häfen ausgelesen wird.

Es bildet kugelige Stücke oder zusammengebackene Massen von grünlichbrauner Farbe, rissiger Oberfläche und muscheligem Bruche. Sein Geruch erinnert an Ammoniakgummi, der Geschmack ist bitter. Es enthält Harz, Arabin, Bassorin und ätherisches Oel.

Das indische Bdellium leitet sich von Balsamodendron Mukal ab und kommt aus Scinde. Es bildet unregelmäßige grünlichbraune oder schwärzliche schmutzige Stücke mit mattem oder glänzendem Bruche, erweicht in der Hand, riecht stark nach Terpentin, schmeckt scharf und bitter und wird nicht selten mit der Myrrhe verwechselt.

An die Schleimharze reihen sich das Kautschuk und Guttapercha, zwei in mancher Beziehung ähnliche Substanzen, welche von großer technischer Bedeutung sind.

Kautschuk, Federharz.

Kautschuk, Federharz, Gummi elasticum ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien einheimischer Pflanzen. Die Hauptstumpfpflanze ist *Siphonia elastica*, ein Baum aus der Familie der Euphorbiaceen, welcher in den Wäldern am Ufer des Amazonenstromes vorkommt. Ausserdem gewinnt man das Federharz von verschiedenen *Ficus*-, *Urceola*- und *Artocarpus*arten.

Der grünlichweisse Milchsaft, den man aus diesen Pflanzen durch Einschnitte erhält, erhärtet in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich taucht man thönerne Flaschen wiederholt in den Milchsaft und trocknet sie über freiem Feuer; nach dem Trocknen entfernt man den Thon durch Zerklopfen und hat das Federharz in der Form des Modelles, durch den Rauch allerdings geschwärzt. — Ausser diesem Flaschengummi kommt das Kautschuk auch noch in Schuhform, in Klumpen, und in mehr oder minder dicken innen weißlichgelben Stücken als sogenannter Speckgummi in den Handel. Die feineren Sorten Brasil und Westindia kommen in Form von Tafeln zu uns.

Das Kautschuk ist im reinen Zustande weiß, geruch- und geschmacklos und im hohen Grade elastisch. Sein spezifisches Gewicht ist 0.92—0.96. In der Kälte erhärtet es, ohne spröde zu werden, in gelinder Wärme wird es weich und sehr dehnbar. Ueber 120° erhitzt, schmilzt es und bleibt weich und schmierig, bei 200° zersetzt es sich und gibt bei der trockenen Destillation mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe, aus denen man das bei 37° siedende Isopren $C_3 H_6$ und das bei 171° siedende Kautschin $C_{10} H_{16}$ isolirt hat. Entzündet brennt es mit leuchtender, stark russender Flamme. Frische Schnittflächen des Kautschuks lassen sich leicht durch Andrücken vereinigen. Es ist ein Nichtleiter der Elektrizität und zeigt für gewisse Flüssigkeiten eine eigentümliche Porosität.

Das Kautschuk ist unlöslich in Wasser und Alkohol; in Aether und Steinöl zum Theil unter Aufquellen löslich, wird es leicht von Kautschuköl, Chloroform,

Terpentinöl, Steinkohlentheer, Schwefelkohlenstoff und Benzol in Lösung genommen. Reines Kautschuk erhält man durch Fällung einer Lösung des käuflichen in Chloroform mit Alkohol; seine Zusammensetzung soll der Formel $C_5 H_8$ entsprechen. Von Chlor und Alkalien wird es nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure rasch zerstört.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Kautschuk durch die Behandlung mit Schwefel.

Kautschuk mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei es 2—3 Procent Schwefel aufnimmt, erhält die wertvolle Eigenschaft, elastischer zu sein und seine Elasticität bei jeder Temperatur zu behalten. Man heist solches Kautschuk vulkanisirtes Kautschuk.

Durch Verbindung mit einer größeren Menge Schwefel, 30—60 Procent, wird das Kautschuk gehärtet oder hornisirt. Das gehärtete Kautschuk, Ebonit oder Vulkanit, hat eine dem Horn oder Fischbein fast gleichkommende Härte und Elasticität und ist durch hohe Politurfähigkeit ausgezeichnet.

Das Kautschuk findet vielfache Anwendung: zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zur Verfertigung von Platten, Fäden, Röhren, zu Ueberzügen für Telegrafendrähte, zu Kitt, zur Darstellung wasserdichter und luftdichter Zeuge, Schuhe u. dgl. und zur Erzeugung des vulkanisirten Kautschuks und des Ebonits. Vulkanisirtes Kautschuk wird zu wasserdichten Gefäßen, Buchdruckerwalzen, Gas- und Wasserleitungsröhren, zu chirurgischen Instrumenten u. s. w. verwendet. Hornisirtes Kautschuk dient zu Kämmen, zu Stock- und Schirmgriffen, Knöpfen, Messerheften, Federn u. dgl., und Ebonit ist nicht selten auch zu Scheiben für Elektrisirmaschinen im Gebrauche.

Guttapercha.

Dieser dem Kautschuk ähnliche Körper wird aus dem Milchsafte der *Isonandra Gutta*, einem Baume aus der Familie der Sapotaceen, welcher in Ostindien auf der Halbinsel Malakka, namentlich in der Umgegend von Singapur, auf der Insel Borneo und Sumatra häufig wächst, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er bildet eine braun gefärbte Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und wenig elastisch ist, beim Erwärmen auf 70—80° aber weich, biegsam, elastisch und formbar wird.

Guttapercha löst sich in denselben Lösungsmitteln wie Kautschuk und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Die gereinigte Substanz erscheint fast weiß.

Die Guttapercha zeigt neben verschiedenen Harzen, darunter ein krystallisirbares, eine dem Kautschuk ähnliche Zusammensetzung und dasselbe Verhalten bei der trockenen Destillation. Sie lässt sich wie Kautschuk vulkanisiren und findet zur Erzeugung der verschiedensten Artikel, zur Umhüllung der Telegraphenkabel, zu Abdrücken von Holzschnitten u. s. w. Anwendung.

Fossile Harze.

Bernstein.

Der Bernstein, Agtstein, Succinit, auch gelbe Ambra genannt, ist das fossile Harz von *Pinites succinifer* und von anderen *Abietineen* und *Cupressineen*.

Ueber die Bildung des Bernsteins herrschen verschiedene Meinungen. Nach der Ansicht Göppert's erhielt das ursprünglich dem Fichtenharze ähnliche Harz erst in Berührung mit Wasser und Holztheilchen allmählich die jetzigen Eigenschaften; Bischof glaubt, es könne sich durch Zersetzung der Holzsubstanz gebildet haben und Liebig schließt die Möglichkeit nicht aus, dass es durch Verwesung von Wachs oder ähnlichen Körpern entstanden ist.

Die vielen im Bernstein gefundenen, wohl erhaltenen Einschlüsse von Thieren und Pflanzenresten berechtigen zur Annahme, dass das Harz ursprünglich weich war. Man hat im Bernstein mehrere Arten von Spinnen, von denen aber keine Species mehr lebend angetroffen wird, aufgefunden und von den bis jetzt im Bernstein entdeckten Insekten zeigt nur eines, *Lepisma sacharinum*, Aehnlichkeit mit den noch lebenden. Zahlreich sind die Einschlüsse an Pflanzenresten; Göppert zählt als zur Bernsteinflora gehörig aus dem Pflanzenreiche 24 Familien mit 64 Gattungen und 162 Arten auf und darunter befinden sich viele Pflanzen, namentlich Kryptogamen, die noch der heutigen Vegetation angehören.

Auch Hohlräume findet man im Bernstein, die mit einer geringen Menge von Flüssigkeit erfüllt sind, welche einer genauen Untersuchung bisher nicht zugänglich war.

Der Bernstein findet sich in runden oder stumpfeckigen Stücken meistens mit rauher Oberfläche, besonders an den Küsten der Ostsee, seltener an der englischen und seeländischen Küste, dann weiter in den Braunkohlenlagern Schlesiens als Begleiter bituminösen Holzes; man hat übrigens Bernstein an sehr vielen Orten und in sehr vielen Ländern gefunden, sogar in Kieslagern in der Nähe von London. Es wird angegeben, dass der Bernstein sich theils in aufgeschwemmtem Lande, theils in tertiären Braunkohlenlagern finde; nach Göppert kommt er immer im Diluvium, vielleicht überall an sekundärer Lagerstätte vor.

Die aufgefundenen Stücke sind meist klein, doch kommen auch zuweilen Stücke im Gewichte von mehreren Pfunden vor; das Berliner Kabinetsstück wiegt 18 Zollpfunde.

Da der Hauptfundort die preussische Ostseeküste von Memel bis Danzig, besonders zwischen Palmiken und Dirschkeim ist, so wird die Bernsteinengewinnung daselbst, nachdem sie von der Regierung verpachtet ist, durch eine Gesellschaft äußerst schwunghaft betrieben. Er wird durch Graben, Baggern, durch Taucher und durch Bergbau gewonnen. Die größte Menge von Bernstein wird in Preußen durch Schöpfen am Strande, durch Baggern und

durch Gräberei in der blauen Erde, einer Schichte von thonigem Quarzsand in den Strandbergen gewonnen. Im ganzen werden im Samland jährlich 100.000 Pfd. Bernstein durch Schöpfen, 70.000 Pfd. durch Baggern mit Dampf- und Handbaggern und 30.000 Pfd. durch Gräbereibetrieb gewonnen.

Nach der Größe und Schönheit wird der Bernstein in 6 Klassen sortirt. Man hat 1. Sortiment- oder Hauptstücke; sie sind rein und durchsichtig, 160—200 Gr. und darüber schwer. 2. Tonnensteine, 8—160 Gr. schwer; die reineren und größeren werden verarbeitet, die geringeren zu Räucherpulver u. dgl. verwendet. 3. Knotel, kleiner als die vorigen, aber noch sehr rein. Diese drei Sorten dienen zu Schmuckartikeln. — Die mindern Sorten sind: 4. Firnissteine oder Graus, noch kleiner, aber sehr rein; sie dienen zu Firnissen; 5. Sandsteine, kleine, trübe Stücke; 6. Schluck, größere, unreine Stücke, die sich nicht zur Verarbeitung eignen.

Da die Farbe, Größe und Form den Wert des Bernsteins bestimmen, so schwankt der Preis enorm; man hat früher das Pfund sowohl mit 3 Silber Groschen als auch mit mehreren hundert Thalern bezahlt. Den höchsten Preis hat der ganz helle, wasserklare Bernstein, von dem trüben der „komstfarbige“, d. h. milchweisse.

Der Bernstein ist durchsichtig oder durchscheinend, glasglänzend, hart, spröde, von muschligem Bruche, milchweiss bis gelbbraun, geschmack- und geruchlos und verbreitet beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Er hat ein spezifisches Gewicht von 1·06—1·1 und wird beim Reiben mit Wollenzeug stark negativ elektrisch.

Der Bernstein ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen theilweise löslich. In kochendem Leinöl wird er weich und biegsam, eine Eigenschaft, die man zum Biegen gerader Stücke und zum Kitten des Bernsteins verwendet. Er schmilzt bei 280—290° unter Zersetzung; bei der trockenen Destillation bilden sich als flüchtige Produkte Wasser, Bernsteinsäure und Bernsteinöl und es hinterbleibt das Bernsteincolophon, ein schwarzes glänzendes Harz, das weiter erhitzt eine fernere Zersetzung erleidet, indem dickflüssiger Theer und Bernsteincampher, ein wachsähnlicher Körper, übergeht, der größtentheils aus Succisteren und einer in Alkohol und Aether unlöslichen Masse besteht.

Der Bernstein ist ein Gemenge, er enthält etwas flüchtiges Oel, ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, ein anderes darin schwerer lösliches und ein in beiden Lösungsmitteln unlösliches Harz, das Succinin oder Bernsteinbitumen, das etwa 85—90 Prozent des Bernsteins ausmacht.

Die Analysen reiner Stücke von Bernstein, des in Aether löslichen Harzes und des Succinins ergaben einen gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, entsprechend der auch anderen Harzsäuren zukommenden Formel $C_{10} H_{16} O$.

Nach Baudrimont enthält der Bernstein auch 0·24—0·48 Prozent Schwefel; Schrötter fand im reinen Bernstein in 100 Theilen nach Abzug der Asche 78·60 Proz. Kohlenstoff und 10·19 Proz. Wasserstoff.

Die Bestandtheile des Bernsteins sind noch wenig untersucht. Der in Aether lösliche Theil gibt bei der trockenen Destillation eine reiche Ausbeute von Bernsteinsäure, während Succinin nur ein flüchtiges Oel gibt. Mit Aetzkali geschmolzen liefert das Succinin ein flüchtiges brenzliches Oel und eine braune in Wasser lösliche Masse, die keine Bernsteinsäure gibt. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, gibt der Bernstein ein nach Moschus riechendes Harz, (dasselbe thut Bernsteinöl), welches künstlicher Moschus heisst, — viel Bernsteinsäure und etwas Camphor. Bernsteincamphor wird auch durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten; derselbe ist dem Borneocamphor isomer und zeigt auch im sonstigen Verhalten mit ihm Uebereinstimmung.

Der Bernstein gilt für einen Halbedelstein und wird zu vielen Kunst- und Schmucksachen, als Perlen, Ohrgehängen, Schmuckkästchen, Pfeifenspitzen u. dgl. verarbeitet.

Die Abfälle von der Verarbeitung des Bernsteins, sowie die kleineren Stücke dienen zur Bereitung von Firnissen, zu Räucherpulver etc.

Ein an der Ostsee bei Brüsterort mit Bernstein gefundenes fossiles, der Bernsteinflora angehöriges weiches Harz, welches als „unreifer Bernstein“ bezeichnet wurde, hat Spirgatis*) untersucht. Es enthält eine kleine, wahrscheinlich zufällige Menge Stickstoff und in 100 Theilen 86.02 Proz. Kohlenstoff und 10.93 Proz. Wasserstoff. Sein spezifisches Gewicht ist 0.934, sein Schmelzpunkt liegt über 300°, wodurch es sich vom folgenden Harze unterscheidet, mit dem es sonst identisch zu sein scheint.

Retinite, Erdharze.

1. Krantzit. Dieses fossile Harz der Braunkohle wurde in Nienburg bei Bernburg aufgefunden und von Dr. C. Bergemann**) genauer untersucht. Es galt anfangs als unreiner Bernstein und wurde in Körnern und faustgroßen Stücken angetroffen, welche erkennen ließen, dass sie sich in flüssigem Zustande befunden haben müssen.

Die reinsten Exemplare, von einer gelben Rinde bedeckt, erinnern an den Retinit von Walchow. Erhitzt, schmilzt das Harz bei 225°, bildet bei 270° vorübergehend weisse Dämpfe, wird bei 288° dünnflüssig und gibt bei 300° ein bräunliches Oeldestillat von widerlichem Geruche. Bei 375° tritt eine Zersetzung ein, wobei sich die gewöhnlichen gasförmigen Zersetzungsprodukte der Harze bilden und ein Oel von brauner Farbe entsteht und nur wenige theerartige Produkte auftreten.

Angezündet verbrennt das Harz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist in Alkohol und Aether nur wenig (4—6 Proz.) löslich, doch lassen sich, wenn der Krantzit bis zum Beginnen des Schmelzens erhitzt war, durch Lösen in Alkohol und Aether verschiedene Harze ausziehen.

*) Journal für prakt. Chemie 1871, Bd. 4, 171.

**) Journal für prakt. Chemie, Bd. 76, 65.

Der durch Behandlung mit siedendem Alkohol bleibende Rückstand löst sich mit schwach gelblicher Farbe vollständig in Aether und gibt verdunstet eine bei 0° spröde und pulverisirbare Masse, die erwärmt weich und elastisch wird und bei 118° schmilzt. Die Analysen, von Prof. Landolt ausgeführt, zeigen einen Gehalt von 79·25 Proz. Kohlenstoff, 10·41 Proz. Wasserstoff und 10·34 Proz. Sauerstoff.

Unter den Destillationsprodukten wurde weder Bernstein-, noch Ameisensäure gefunden; das Oel glich dem rohen Bernsteinöl und hinterließ, wiederholt rectificirt, eine braune Masse. Mit blanken Kaliumkügelchen behandelt, blieben diese lange Zeit unverändert, wornach das Oel, dessen Geruch an das durch Destillation von bituminösen Schiefen gewonnene erinnert, sauerstofffrei zu sein scheint.

2. **Retinasphalt.** Ein dem Bernstein ähnliches Harz, gelbbraun, von erdigem Ansehen, selten dicht und glänzend. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1·07—1·35, ist schmelzbar und brennt mit weißer Flamme und aromatischem Geruche. Der Retinasphalt aus dem Saalkreise hat 91 Proz. leicht lösliches und 9 Proz. unlösliches Harz, der vom Cap Sable etwas Eisenoxyd und Thonerde. Nach Johnston*) enthält Retinasphalt von Bovey 13·23 Proz. Mineralthteile, 27·45 in Alkohol unlösliches und 59·23 Proz. lösliches Harz.

3. **Walchovit.** Findet sich in abgerundeten bis kopfgroßen Stücken in den Kohlengruben von Walchow in Mähren. Er ist gelb, hat einen muscheligen Bruch, ist spröde, etwas schwerer als Wasser, wird auf 140° erhitzt durchscheinend und elastisch und schmilzt bei 250°. Alkohol zieht 1½ Proz., Aether 7½ Proz. Harz aus, welches gelb und zähe ist. Der trockenen Destillation unterworfen, wird brennbares Gas, Theer und wässrige Ameisensäure erhalten. Er enthält nach Schrötter**) 80·40 Proz. Kohlenstoff, 10·68 Proz. Wasserstoff und 8·7 Proz. Sauerstoff und außerdem Stickstoff.

In der Braunkohle des Westerwaldes von der Grube Wilhelmszeche finden sich rotgelbe Einlagerungen von Retinit, auch verläuft der Branchit oder Scheererit in ein Harz von der Farbe und wachsartigen Beschaffenheit des Retinit, welches geschmolzen spröde wird und sich vollständig in Aether und Alkohol löst. Dem Walchovit ähnlich ist das Erdharz von Bucaramanya***) (Neu-Granada), welches daselbst in einem goldführenden Alluvium in blassgelben, oft pfundschweren Stücken auftritt und nach Boussingault 82·72 Proz. Kohlenstoff, 10·85 Proz. Wasserstoff und 6·43 Proz. Sauerstoff enthält.

4. **Anthrakoxen.** Dieses von Reufs so benannte und von Th. Laurentz †) untersuchte fossile Harz findet sich in der Schieferkohle zu Brandeis bei Schlan in Böhmen. Es ist bräunlich-schwarz, an der Oberfläche schwach demantglänzend, spröde und von kleinsmuscheligen Bruch. Der Strich ist gelbbraun,

*) Journal für prakt. Chemie, Bd. 14, 437.

**) Poggendorf, Annalen, Bd. 59, 61.

***) Journal für prakt. Chemie, Bd. 28, 380.

†) Journal für prakt. Chemie, Bd. 69, 428.

Härte = 2·5, spezif. Gew. = 1·181. Dünne Splitter lassen das Licht mit hyazinroter Farbe durch.

Das Harz schmilzt leicht unter Aufblähen, gibt eine glänzende, schwer einzuäschernde Schlacke und verbrennt mit gelber, stark rufsender Flamme. Es ist nur theilweise in Aether löslich, das sich absetzende schwarze Pulver gibt beim Verbrennen ungefähr 10 Proz. Asche, die aus Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure und Kieselsäure besteht.

Die Analyse dieses unlöslichen Körpers gab: 75·30 Proz. *C*, 6·20 Proz. *H* und 18·49 Proz. *O*. Die ätherische Lösung der Destillation unterworfen, lässt ein braunes pulverförmiges Harz fallen, welches einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als der schwarze und unlösliche Theil hat und ähnlich wie das Copalharz beim Liegen an der Luft Sauerstoff aufnimmt und dadurch zum Theil in Alkohol löslich wird.

5. Euosmit. Wurde in der Braunkohle von Thumsenreuth in der Oberpfalz sowohl in braungelben pulverigen Massen, als auch in derben Stücken von der Farbe des Kirschbaumwachses gefunden. Es ist spröde, von muschligem Bruche, brennt mit Gewürzgeruch und leuchtender Flamme, schmilzt bei 77° und riecht angenehm nach Rosmarin und Kampher. In Alkohol und Aether löslich, hält es nach Wittstein 81·89 Proz. *C*, 11·73 *H* und 6·38 *O*.

6. Middletonit, Scleretinit, Harz von Settling Stones. Ersterer findet sich in runden Massen in dünnen Schichten der Steinkohlenlager von Leeds, ist hart, spröde und in Splittern mit dunkelroter Farbe durchsichtig, im auffallenden Lichte rotbraun, wird an der Luft steinkohlenartig und schmilzt bei der trockenen Destillation. Er enthält nach Johnston 86·21 Proz. *C*, 8·03 *H* und 5·76 *O*.

Scleretinit wurde in den Steinkohlen von Wigan in England gefunden. Schwarze Tropfen und haselnußgroße Körner von muschligem Bruche und einem spezif. Gewichte = 1·13. Das Harz wurde anfangs irrthümlich für Rochleder's Pyroretin gehalten. Es ist brennbar, in Alkohol und Aether unlöslich und hat 76·95 Proz. *C*, 8·95 Proz. *H* und 10·42 Proz. *O*.

Das dritte Harz stammt von den Halden einer Bleigrube in Northumberland, ist bernsteingelb, doch auch schwarz und innen braunrot. Das spezifische Gewicht schwankt von 1·16—1·54. Es ist hart, spröde und von muscheligen Bruche, liefert bei der trockenen Destillation wenig wasserhelles Steinöl und hinterlässt viel Kohle. Es zeigt geringe Löslichkeit in Alkohol und Aether und soll nach Johnston sauerstofffrei sein.

7. Guayaquillit von Guayaquil in Ecuador. Ist ein blassgelbes undurchsichtiges Harz, bei 69·5° weich, bei 100° flüssig, nach dem Erkalten zähe, halb durchscheinend. Schwärzt sich in stärkerer Hitze und gibt brenzliche Destillationsprodukte. Löst sich leicht in Alkohol auf; diese Auflösung ist gelb, und von intensiv bitterem Geschmacke. Nach Johnston*) enthält das Harz

*) Journal für prakt. Chemie, Bd. 16, 102.

77 Proz. Kohlenstoff, 8·18 Proz. Wasserstoff und 14·82 Proz. Sauerstoff. Aehnlich verhält sich

8. der Berengelit von J. Juan de Berengela in Südamerika, der gleichfalls von Johnston untersucht wurde. Das Harz ist dunkelbraun, ins Grünliche fallend, wachsartig glänzend, schmilzt unter 100° und bleibt beim Abkühlen weich und schmierig. Es ist in Alkohol und Aether mit brauner Farbe leicht löslich und hält 72·47 Proz. Kohlenstoff, 9·20 Proz. Wasserstoff und 18·33 Proz. Sauerstoff.

9. Bogbutter. Mit diesem Namen bezeichnet man eine im isländischen Torf vorkommende Substanz, die weiß und sehr leicht in Alkohol löslich ist. Die Auflösung reagiert sauer und hinterlässt beim Verdunsten feine nadelförmige Krystalle, welche bei 51° schmelzen. Williamson fand in der unkrystallisierten Substanz 73·78 Proz. Kohlenstoff, 12·50 Proz. Wasserstoff und 13·72 Proz. Sauerstoff. ~~Es~~^{Sie} gibt mit Kali eine Art Seife, aus welcher Säuren das Harz wieder abscheiden.

10. Pyroretin, Retinit aus der Braunkohle von Salesl bei Aufsig in Böhmen. Wurde von Staneck untersucht. Erscheint in bräunlich schwarzen Knollen von Nuss- bis Kopfgröße, auch in dicken Platten, ist spröde und leicht zerreiblich. Spezif. Gewicht 1·185. Er ist leicht brennbar mit rotgelber, stark rufsender Flamme und intensivem Geruche, an Bernstein erinnernd. Schmilzt leicht und hinterlässt beim Auskochen mit Weingeist einen auch in concentrirter Kalilauge völlig unlöslichen Rückstand. Hält nach Abzug der Asche 80·02 Proz. Kohlenstoff, 9·42 Proz. Wasserstoff und 10·56 Proz. Sauerstoff.

11. Copalin, fossiler Copal. Wurde in blauem Thon von Highgate-Hill bei London gefunden. Er ist gelblich, wachsglänzend, halbdurchsichtig bis durchscheinend, spröde, in Alkohol, Aether und Alkalien kaum löslich und hat ein spezif. Gewicht von 1·01—1·05. Das Harz schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung und lässt sich bei einiger Vorsicht sublimiren. Es enthält nach Johnston*) 85·4 Proz. Kohlenstoff, 11·7 Proz. Wasserstoff, 2·7 Proz. Sauerstoff, 0·13 Proz. Asche und wird von Salpetersäure in Fosresinsäure verwandelt.

12. Hatschetin ist ein fossiles Erdharz, welches sich in einem Eisenstein in Süd-Wales, auch in Glamorganshire findet.

Bei Rossitz in Mähren im Sphärosiderit vorkommendes Hatschetin schmilzt bei 71°, hat ein spezif. Gewicht von 0·89, ist in Weingeist nicht, schwierig in Aether, leicht in Terpentinöl löslich. Das von Johnston untersuchte Harz von Süd-Wales war von schuppiger oder körniger Textur, etwas weicher als Talg, gelb, durchscheinend, schwach perglänzend oder matt.

In der Kälte geruchlos, entwickelte es beim Erhitzen einen fettigen Geruch, schmolz bei 46° und lieferte bei der Destillation ein grüngelbes butterartiges Destillat von bituminösem Geruche unter Abscheidung von Kohle. Die Analyse gab 84·73 Proz. Kohlenstoff, 14·62 Proz. Wasserstoff.

*) Rammelsberg, mineralog. Handwörterbuch, 2, 96.

13. Hartin. Stammt von Oberhart bei Gloggnitz und findet sich daselbst in den Querbrüchen der Braunkohle ausgeschieden neben dem ihm ähnlichen Hartit oder wird durch Aether aus dieser Braunkohle nebst zwei amorphen braunen Harzen ausgezogen.

In Steinöl gelöst, krystallisirt der Hartin in langen weissen Nadeln, deren specif. Gewicht 1.115 ist und die in Alkohol schwer, leichter in Aether löslich sind. Geruch- und geschmacklos, wird er bei 200° weich, schmilzt bei 210° (das aus der Kohle durch Aether ausgezogene bei 230°) zu einer gelblichen Flüssigkeit unter theilweiser Zersetzung. In stärkerer Hitze färbt sich die Flüssigkeit dunkel, entwickelt brenzliche Dämpfe und erstarrt zu einer braunen, in Aether löslichen Masse. Bei 260° entwickeln sich Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas, während eine saure Flüssigkeit neben einem öligen Destillate übergeht, bestehend aus dunkelgefärbtem Theer und einer krystallinischen weissen Substanz, die beide in Aether löslich sind. An der Luft brennt der Hartin mit rufsender Flamme. Von Schwefelsäure wird er beim Erhitzen zersetzt. Schrötter's Analyse zeigt einen Gehalt von 78.46 Proz. Kohlenstoff, 11.00 Proz. Wasserstoff und 10.54 Proz. Sauerstoff, der Formel $C_{10} H_{17} O$ entsprechend.

Der ätherische Auszug der Braunkohle hinterlässt nach Absonderung des Hartins und nach dem Verdampfen ein braunes Gemenge von zwei Harzen, wovon das Alphaharz in Alkohol löslich und bei 100° flüssig wird, während das Betaharz in Alkohol unlöslich, erst bei 205° erweicht.

Mit dem Hartin stimmt das Xyloretin*) in vieler Hinsicht überein. Es wurde von Forchhammer aus fossilem Fichtenholze von den Mooren von Holtegaard in Dänemark mit Alkohol extrahirt. Er ist farblos, krystallisirt, schmilzt bei 165°, hält 79.09 Proz. Kohlenstoff, 10.93 Proz. Wasserstoff und 9.98 Proz. Sauerstoff, und verbindet sich leicht mit Basen.

Daran reihen sich der Rosthornit aus der Braunkohle von Gutta-ring und der Refikit aus der Braunkohle von Martorio in den Abruzzen.

A m b r i t.

Findet sich in kopfgroßen Stücken in der Braunkohlenformation von Drury und Hunua, Provinz Auckland auf Neuseeland und wurde von Hochstetter mitgebracht. Der Ambrit ist amorph, halbdurchsichtig, spröde und von gelblichgrauer Farbe. Er hat einen muschligen Bruch, den zweiten Härtegrad und ein spezifisches Gewicht von 1.034. Er brennt, am Licht entzündet, mit gelber rufsender Flamme und entwickelt vor dem Schmelzen weisse Dämpfe. Er wird durch Reiben stark elektrisch, löst sich in Schwefelkohlenstoff, wobei er eine weisse, duchscheinende Masse zurücklässt, ist aber in Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl und Chloroform selbst in der Siedehitze nicht löslich. Mit Salpetersäure gekocht wird er zersetzt, die Flüssigkeit färbt

*) Poggendorf, Annalen, 59, 37.

sich orangerot und scheidet nach dem Verdunsten eine gelbe klebrige Masse und wenige mikroskopische Krystalle ab.

Die Analyse nach K. Maly ergab: 75·35 Proz. Kohlenstoff, 10·48 Proz. Wasserstoff und 4 Proz. Sauerstoff. Die Asche betrug 0·19 Proz. und enthielt Kalk, Eisenoxyd und Natron.

Fichtelit, Reten, Könlit.

Beide wurden von Fikentscher, letzteres Harz auch von Trommsdorf entdeckt und nicht selten verwechselt.

Der Fichtelit findet sich in einem bei Redwitz am Fichtelgebirge gelegenen Torflager auf fossilen Fichtenstämmen, auch in Spalten der Holzstücke vom Franzensbader Torfmoor in farblosen, zwei- und eingliedrigen meist tafelartigen Krystallen ohne Spaltbarkeit. Er ist weniger glänzend als Reten, spröde und hart, schmilzt bei 46°, erstarrt nach dem Schmelzen erst bei 36°, ist leichter als Wasser und lässt sich bei hoher über 320° liegender Temperatur unzersetzt destillieren. Clark fand darin 87·13 Proz. Kohlenstoff, 12·88 Proz. Wasserstoff; seine Zusammensetzung entspricht $C_4 H_7$.

Der Fichtelit brennt mit leuchtender Flamme, verkohlt mit Schwefelsäureanhydrid unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und löst sich in rauchender Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Durch rauchende Salpetersäure wird er in der Wärme heftig angegriffen, die Lösung eingengt gibt mit Wasser gefällt einen Niederschlag, der mit Aetherweingeist ein rotes öliges Liquidum bildet, während Oxalsäure in Lösung bleibt.

Fichtelit geschmolzen und mit Chlor behandelt, entwickelt Salzsäure und bildet chlorhaltige Produkte. Er ist in absolutem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich.

Reten wurde mit Fichtelit auf den Fichtenstämmen, aus Torfmooren und in verschiedenen Braunkohlenlagern, so auch bei Utznach als dünner Anflug von kleinen fettglänzenden Schuppen gefunden.

Durch Auskochen mit starkem Alkohol hat man aus fossilem Holz Reten in Form von weichen glänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 87·5° und 114° schwankte und welche schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol löslich waren.

Könlit, von Kraus untersucht, scheint mit Reten identisch zu sein.

Außerdem kommen noch mehrere feste zum Theil krystallinische Kohlenwasserstoffe in Braunkohlen und Torflagern vor, welche in Kürze hier erwähnt werden sollen.

1. Schererit. Erscheint als weißer oder grauer krystallinischer, schwach perlglänzender Anflug, seltener in durchscheinenden, lose zusammengehäuften Körnern und Blättchen auf Kiefernholz aus dem Braunkohlenlager von Utznach im Kanton St. Gallen. Schmilzt bei 36° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten oft erst nach mehrtägigem Stehen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Spezifisches Gewicht 1·05—1·2. Siedet über 100°, verdampft ohne Zersetzung und sublimirt hierbei in nadelförmigen Krystallen.

Verbrennt beim Anzünden mit schwachem Geruch und etwas rufsender Flamme ohne Rückstand. Löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Nach Strohmeier ist er auch in Schwefel- und Salpetersäure löslich, nicht aber in Alkalien.

Nach einer approximativen Analyse von Macaire-Prinsep enthält er 73 Proz. Kohlenstoff und 24 Proz. Wasserstoff, daher die Analyse nicht als Beweis für die Verschiedenheit des Fichtelits und Schererits aufzuführen ist.

2. Tekoretin, Phylloretin. Als Tekoretin beschrieb Forchhammer eine zwei- und eingliedrig krystallinische Substanz, welche fossiles Fichtenholz aus dem Torfmoore von Holtegaard in Dänemark bekleidet. Farblose Krystalle von 1·008 spezif. Gewicht, die bei 45° schmelzen und unverändert destillieren. In Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Mit dem Tekoretin kommen nach Forchhammer glimmerartige Blättchen vor, welche derselbe Phylloretin genannt hat. Sie haben dieselben Eigenschaften, schmelzen jedoch erst bei 86—87° und lösen sich etwas leichter in Alkohol. Die Analyse zeigt 90·12 Proz. Kohlenstoff und 9·26 Proz. Wasserstoff, und Forchhammer hat angenommen, dass es eine Verbindung $C_4 H_5$ sei.

3. Branchit, aus den Braunkohlen von Monte Vaso in Toskana, ist vermutlich identisch mit dem später erwähnten Hartit. Er bildet eine farblose durchsichtige Masse, die bei 75° schmilzt, dabei gelb wird und beim Erkalten amorph erstarrt. Verbrennt ohne Rückstand; krystallisirt aus alkoholischer Lösung in dünnen Blättchen. Hält nach Piria 87 Proz. Kohlenstoff und 13·4 Proz. Wasserstoff.

Sehr wahrscheinlich dürften weitere Untersuchungen die Zahl der hier und früher erwähnten Substanzen vereinfachen, da es scheint, als sei ihre Verschiedenheit im Schmelzpunkt etc. darin begründet, dass bestimmte, zum Theil isomere Verbindungen mit einander gemengt sind.

Bombiccit.

Stammt von Piligno im Arnothale in Toscana, in holzartiger Braunkohle vorkommend, bildet eingliedrige farblose Krystalle, ist durchsichtig bis durchscheinend, hat $H. = 0\cdot5$ bis 1 und ein specifisch. Gewicht = 1·06. Schmilzt bei 75°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, ist in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether löslich und besteht nach Bechi aus 74·56 Proz. Kohlenstoff, 10·7 Wasserstoff und 14·74 Sauerstoff.

Aragotit und Idrialin.

Ersterer ist ein dem Idrialin ähnlicher, flüchtiger Kohlenwasserstoff, der sich in Neu-Almaden, Californien, in gelben Schuppen vorfindet und in Alkohol und Aether unlöslich ist.

Der Idrialit, das Quecksilberbranderz von Idria, ist ein Gemenge von Zinnober, Thon, Gyps und Schwefelkies mit dem von Dumas entdeckten Idrialin, welches sich durch Kochen mit Terpentinöl ausziehen lässt. Nach Schrötter besteht der Idrialit aus 77·32 Idrialin, 17·85 Zinnober, und 2·75 anderweitiger Beimengungen.

Das Idrialin ist weiß, krystallinisch, schwer schmelzbar, zersetzt sich theilweise beim Sublimieren, löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, dagegen in warmer concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Es besteht nach den Analysen von Dumas*) und Schrötter aus 94·9 Kohlenstoff, 5·1 Wasserstoff, der Formel $C_3 H_2$ entsprechend.

Nach Bödecker ist das Idrialin sauerstoffhaltig und vermutet er darin das Radikal Idryl; es steht demnach außer Zweifel, dass Bödecker ein anderes Untersuchungsmaterial hatte, als Dumas und Schrötter.

Boloretin.

Boloretin ist ein von Forchhammer untersuchtes erdiges Harz von nicht constanter Zusammensetzung.

Es findet sich in fossilem Tannenholz dänischer Torfmoore, hauptsächlich in einer grauen erdigen Substanz hohler fossiler Tannenstämmen, ferner in dem mit helleuchtender Flamme brennenden, Lyseklin benannten Torf von Jütland und überdies in den frischen und abgefallenen Nadeln der Coniferen. Auch der Retinasphalt der Wetterau und der von Bowey, die Braunkohlen vom Westerwald, sowie der Bernstein enthalten nicht selten Boloretin.

Man erhält es durch Ausziehen der erdigen Masse mit kochendem Alkohol, indem man der Lösung etwas Bleizucker hinzuffügt, um die fremden Substanzen zu fällen. Durch wiederholtes Reinigen mit kochendem Alkohol erhält man eine graue Substanz, die bei 75—79° schmilzt. Forchhammer**) hält den Körper, der sich namentlich im Herbst in den Nadeln anhäuft, für die nicht flüchtige unlösliche Form des Terpentinöls, in welcher Form es sich ansammelt, um im Frühling unter Wasserabgabe als Terpentinöl verwendet zu werden.

Pyropissit.

Das Braunkohlenlager von Gerstenitz bei Weisfenfels in Sachsen hält als Einlagerung undurchsichtige, glanzlose, graubraune oder gelbe, leicht zerreibliche Massen, aus denen Weingeist wachsartige Substanzen auszieht.

Kenngott***) hat diese erdige Substanz Pyropissit genannt. Sie schmilzt über 100° unter Aufwallen und Entwicklung weißer Dämpfe und liefert nach Marchand bei der trockenen Destillation bis 62 Proz. Paraffin und man erhält aus einem Pfund drei Kubikfuß Leuchtgas. Pyropissit scheint ein Gemenge aus Paraffin und Braunkohle zu sein.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, 193.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 41, 44.

***) Mineralog. Forschungen 1850, Bd. 51, 148.

Trinkerit und Tasmannit.

Beide gehören zu den wenigen Schwefelhaltigen Harzen.

Der Trinkerit*) bildet größere derbe Massen in der Braunkohle, die bei Carpano unweit Albona in Istrien vorkommt und den Süßwasserbildungen in den tiefsten Schichten der istrischen Eocen-Formation, den sogenannten Cosinaschichten, angehört. Er wurde von Dr. G. Tschermack benannt und näher beschrieben. Die vorkommenden Stücke sind derb, ohne natürliche Begrenzungsflächen und zeigen einen flach muscheligen Bruch. Manche Partien sind von zum Theil parallel verlaufenden flachen Sprüngen durchzogen, welche dem Mineral das Ansehen deutlicher Spaltbarkeit verleihen. Man erhält dann leicht Blättchen und prismatische Stücke.

Das Harz ist spröde, pulverisierbar, die Härte liegt zwischen 1·5 und 2, die Farbe ist hyazinthrot-kastanienbraun. Es ist vollkommen durchsichtig bis durchscheinend und besitzt einen ausgezeichneten Fettglanz.

Die Stücke, welche keine parallelen Sprünge haben, zeigen im polarisierten Lichte keine Reaktion; Blättchen oder Stengel aus den rifsigen Stücken entnommen, bewirken zwischen gekreuzten Nikols eine deutliche Aufhellung des Gesichtsfeldes und bei der Drehung in zwei Stellungen Dunkelheit.

Bei den prismatischen Stücken liegen die Hauptabschnitte schief gegen die Längsaxe, die Orientirung ist variabel; es sind dies Erscheinungen, wie sie bei amorphen Körpern vorkommen, die einem starken Drucke ausgesetzt waren.

Gerieben wird das Harz stark elektrisch, gelinde erwärmt entwickelt es einen aromatischen Geruch, geschmolzen widerliche, stechende Dämpfe, die, in Blei- oder Kupferlösung geleitet, einen schwarzen Niederschlag erzeugen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 168° und 180°. Das Mineral ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether kaum, in Benzol vollkommen löslich; geschmolzen löst es sich unvollständig in Alkohol. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das gepulverte Harz eine Emulsion, aus welcher Wasser einen weissen, flockigen Körper niederschlägt.

Wird das Harz erhitzt, so gerät es nach dem Schmelzen in's Sieden, entwickelt dabei lebhaft Schwefelwasserstoffgas und gibt anfangs ein dünnflüssiges, später dicklich werdendes öliges Destillat, gelblich mit grünem Dichroismus, ohne saure Reaktion, in kaltem Alkohol nur wenig löslich. Die heifs gesättigte Lösung trübt sich beim Auskühlen. Eisenchlorid gibt mit der Lösung keine Farbenreaktion. Die Analyse ergab 81·1 Proz. Kohlenstoff, 11·2 Proz. Wasserstoff, 4·7 Proz. Schwefel und 3 Proz. Sauerstoff. Die chem. Untersuchung rührt von H. Hlasiwetz her.

Mit schmelzendem Aetzkali oxydiert sich das Harz träge; der größte Theil wird als dicker Dampf flüchtig wie bei Coniferen-Harzen.

Die Produkte der Reaktion waren etwas Essigsäure und eine kleine Menge eines undeutlich krystallinischen, mit Aether aus der durch Schwefelsäure

*) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, Wien 1870, 20, 279; Journ. f. prakt. Chemie Nr. 2,

abgesättigten Schmelze ausziehbaren Körpers, der eine intensiv kirschrote Eisenreaktion gab. Dieser Körper, der oft bei der Behandlung verschiedener Harze erhalten wird, ist wahrscheinlich $C_9 H_8 O_5$.

Der Trinkkerit gehört nach seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte, sowie nach der Art seiner Zersetzung bei der trockenen Destillation in die Gruppe der copalähnlichen Harze. Der Schwefelgehalt ist auffällig. Es ist aber wahrscheinlich, dass der Schwefel, wie er als Reduktionsprodukt bei der Bildung fossiler Kohlen auftritt, als solcher zu einer Zeit in das Harz gelangte und von ihm aufgelöst wurde, als dieses noch weich und flüssig war.

Der Tasmannit stammt von den Ufern des Mersey im nördlichen Tasmanien, wo er in linsenförmigen Individuen im Schieferthon vorkommt, und wird durch Uebergießen mit concentrirter Salzsäure, deren Eigengewicht durch Chlorcalcium erhöht ist, und durch Abschlämmen von der Gebirgsart getrennt. Er ist durchsichtig braunrot, glänzend, von muscheligem Bruche, unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Church, der ihn vollständig beschrieb, fand durch die Analyse nach Abzug der Asche 79·34 Proz. Kohlenstoff, 10·41 Proz. Wasserstoff, 5·32 Proz. Schwefel und 4·93 Proz. Sauerstoff. Das Harz breunt leicht mit widerlichem Geruche, verkohlt mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, wird durch Salzsäure nicht, durch Salpetersäure langsam angegriffen und liefert bei der trockenen Destillation Oel und ein fettes nicht näher untersuchtes Produkt.

Ozokerit, Erdwachs.

Ozokerit, Erdwachs, natürliches Paraffin, hat man einen in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in Galizien, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. a. O. oft in großen schweren Klumpen auftretenden Stoff genannt, dessen chemische Zusammensetzung dem Verhältnisse $C_n H_{2n}$, dem Paraffin entsprechend, gefunden wurde.

Der Ozokerit ist meist von brauner Farbe und hat eine faserige oder blätterige Struktur. Er schmilzt leicht, brennt mit leuchtender Flamme, kommt bei stärkerer Hitze in's Sieden, ist in Alkohol, Aether, Terpentinöl u. s. w. löslich und wird von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen. Von starker Salpetersäure wird nach Hofstädter*) das Erdwachs nach längerer Behandlung in Bernsteinsäure, Buttersäure und Valeriansäure verwandelt.

Der Ozokerit von Boryslaw in Ostgalizien, der daselbst in den Oel führenden Schichten in reicher Menge vorkommt, enthält nach Hofstädter 84·94 Proz. Kohlenstoff, 14·87 Proz. Wasserstoff und liegt sein Schmelzpunkt zwischen 60 und 65·5°.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, pag. 326

Asphalt.

Zu den fossilen Harzen rechnet man gewöhnlich auch das Bitumen und den Asphalt, kohlenstoffreiche, schwarze oder braune Massen, welche auf der Erde sehr verbreitet sind.

Der Asphalt ist wahrscheinlich das Verharzungsprodukt verschiedener Steinölsorten und findet sich theils für sich, theils mit flüchtigen Oelen in größerer Menge durchdrungen als Bergtheer, in Sand- und Lehmschichten des aufgeschwemmten Landes, in der Nähe von Steinkohlenlagern und Erzgängen, sowie schwimmend auf dem Wasser mancher Seen vulkanischen Ursprungs, so z. B. auf dem toten Meere, im Erdpechsee auf Trinidad.

Der Asphalt wird durch Auskochen von Sand und anderen Beimengungen befreit, bildet schwarze, fettglänzende, derbe Massen, die variable Gemenge zum Theil wenig untersuchter Stoffe sind und zum Theil in Alkohol, Aether und Terpentinöl löslich sind.

Fossile Harze Steiermarks.

Zu den fossilen Harzen Steiermarks, die anderwärts auch vorkommen, gehören, wenn wir vom Dopplerit, der in tertiären und noch jüngeren Braunkohlen und in einigen Torflagern vorkommt, absehen, der Hartit, ein dem Ixolyt und Jaulingit ähnliches Harz, der Trinkerit und der Piazzit.

Hartit.

Derselbe wurde zuerst in Oberhart bei Gloggnitz in Niederösterreich gefunden, von Haidinger benannt und beschrieben. Er bildet dort eine weiße, schwach fettglänzende, mehr oder weniger dicke, wallratähnliche Masse, welche die Klüfte und Risse der Braunkohle und des bituminösen Holzes ausfüllt und eine schalige Zusammensetzung aus lamellaren Individuen erkennen lässt. —

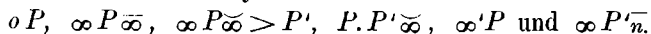
Auf den Flächen des Hartits erscheint Pyrit in dünnen Anflügen und kugelförmige, concentrisch-faserige Eisenkies-Gemenge schliesen nicht selten kleine Partien von Hartit ein.

Zu Prävali auf der Liescha in Kärnten wird zuweilen Hartit in Klüften der schwärzesten Braunkohle in Gestalt weißer glänzender Blättchen gefunden.

Kannte man bisher vom Hartit keine deutlich ausgebildeten Krystalle, so war ein Fund mehr und minder vorzüglicher Hartitkrystalle in den Stirnrissen der Lignitstämme im Kohlenlager von Oberdorf bei Köflach um so willkommener, als derselbe Gelegenheit bot, die physikalischen Eigenschaften des Minerals zu vervollständigen.

Die Untersuchung wurde von J. Rumpff*) an circa 100 Krystallen, die theils dünn nadel- oder tafelförmig, theils dickstenglig waren, vorgenommen. Die Krystalle gehören ihrer Form nach dem triklinischen Systeme an.

Es fanden sich an den Krystallen die Combinationen:



Ueber die weiteren Eigenschaften des Hartits berichtet Rumpff Folgendes:

Die reinen Krystalle sind farblos und durchsichtig oder milchweifs und durchscheinend; Verunreinigungen durch Kohle etc. bedingen Missfärbungen und eine beträchtliche Abnahme der Durchsichtigkeit. Die Krystallflächen sind gewöhnlich glatt, besitzen Glasglanz und erscheinen mitunter abgerundet. Risse und Sprünge durchziehen die Krystalle oft in verschiedenen Richtungen; leicht ist eine Theilbarkeit in der Richtung des Makropinakoids, schwieriger in jener des Brachipinakoids zu erzeugen. Der Bruch ist ausgezeichnet muschlig.

Optische Untersuchungen dünner Spaltungsflächen ergaben, das dieselben im polarisirten Lichte bei gekreuzten Nikols ein theilweise sichtbares elliptisches Ringsystem, durchschnitten mit einem Striche, auch mitunter den größten Theil einer Lemniscate, und bei Anwendung von Sonnenlicht sehr lebhaft Farbenringe zeigen, wie dies früher auch von Kennigott beobachtet wurde. Die Härte wurde über 1, das specif. Gewicht = 1.051 gefunden.

Die chemische Analyse des Hartits von Oberdorf, welche Ullik ausführte, stimmt mit den Analysen überein, welche von Schrötter und Baumert herrühren. Schrötter analysierte durch Schmelzen und Abgiefsen gereinigten Hartit und fand 87.49 Proz. Kohlenstoff und 12.08 Proz. Wasserstoff.

Baumert, der den durch Umkrystallisieren rein gewonnenen Hartit analysierte, fand 87.77% Kohlenstoff und 12.26% Wasserstoff. Der Schmelzpunkt wird von Haidinger bei 74°, von Baumert bei 72° gefunden angegeben. Er wird weder von Salpetersäure, noch concentrirter Schwefelsäure angegriffen, beginnt bei 100° zu verdampfen und die Dämpfe verdichten sich zu krystallinisch erstarrendem Oel.

Hartit ist in kaltem Alkohol fast gar nicht, in heißem in ziemlicher Menge löslich, beim Erkalten gibt die Lösung Krystalle des Harzes; in Schwefelkohlenstoff und Aether ist er leicht löslich.“

J. Rumpff erachtet den Hartit als ein Produkt der Destillation des Holzes, dann entstanden, als die im Verkohlungsprozesse entwickelte Wärme das Maximum erreichte und bei der Volumverringerng sich die Querrisse erzeugt hatten, welche gewöhnlich linsenförmig, 1—20 Mm. Mitteldicke und dieselbe bis mehrere hundert Millimeter Höhe haben. Dem Charakter der Stirnbrüche des Holzes entsprechend, sind die Wände häufig ausgezackt und splittrig, worauf der Hartit haftet und bei günstigen Umständen sich zu Krystallen entwickelt hat. Deutliche Krystallbildung ist bisher nur aus dem Lignite von Oberdorf

*) Sitzungsbericht d. k. k. Akademie d. Wissenschaften, LX. Bd., II. Abtheil. Juniheft.

bekannt, während undeutlich ausgebildete Krystalle und individualisierte Körner sich in den meisten Gruben des Voitsberg-Lankowitzer Kohlenbeckens vorfinden und zwar im reicheren Masse dort, wo der Holzcharakter der Kohle noch vorherrschend ist.

Der Hartit destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt und entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_6 H_5$.

Neben Hartit in dem fossilen Holze von Oberhart bei Gloggnitz wurde ein anderes amorphes Harz gefunden, welches von Haidinger Ixolyt genannt wurde.

Der Ixolyt ist derb, von hyazintroter Farbe, der Strich ist ocker gelb, der Bruch muschlig. Es hat den ersten Härtegrad, ein specif. Gewicht = 1.008, erweicht bei 67° und ist bei 100° noch zähe und fadenziehend.⁴

Ein ähnliches Harz ist dasjenige, welches von Zepharovich*) unter dem Namen Jaulingit, nach seinem Fundorte Jauling bei St. Veit an der Triesting, beschrieben wurde. Der Jaulingit ist gleichfalls lebhaft hyazintrot die dunkleren Partien sind dem Ixolyt, die lichterem manchem Succinit ähnlich; die staubartigen Theilchen sind ocher- oder isabellengelb.

In der Jauling findet sich das Harz in unregelmäßig knolligen Massen in deutlichen Verletzungen von Lignitstämmen, sonst als Ausfüllung und feinsten Anflug in Spalten und Rissen derselben.

J. Rumpf hat neben Hartit ein

Harz aus den Kohlenrevieren von Voitsberg, Köflach, Lankowitz, Oberdorf und Piber

gefunden, welches als dünne, rotbraune amorphe Ueberzüge, oder braungelbe mehlartige Anflüge auf Spaltungsklüften der lignitischen Kohle vorkommt.

Außerdem treten noch zwei in ihrem Aussehen davon verschiedene feste oder mehligte Harze auf, welche unter sich und mit dem ersteren im Zusammenhange stehen und ein schwarzes zähflüssiges Harz, das, wie die Untersuchung ergab, das chemische Umwandlungsprodukt einer dieser drei erwähnten Harz-Varietäten zu sein scheint.

Diese Varietäten aber sind:

1. eine hyazintrote, häufig auch dunkler und in dünnen Lamellen stark durchscheinend,
2. eine gelblich bis ocherbraune mehligte, und
3. eine leberbraune, in compacten Knollen auftretend.

Die I. Varietät kommt in papierdünnen Schüppchen und selten bis zu 2 Linien Dicke zwischen den Längsrissen des Lignites vor, ist sehr spröde, besitzt einen deutlichen muschligen Bruch und darauf lebhaften Fettglanz, hat ein specif. Gewicht = 1.133 und die Härte geringer als Gyps. Zerrieben gibt sie ein ocker gelbes Pulver und lässt dabei deutlich Harzgeruch wahrnehmen.

*) Sitzungsberichte d. k. k. Akademie der Wissenschaften. 1855, Bd. 16, 366,

An der Luft ändert sich Färbung und Cohärenz, das Harz wird mehr braun-gelb und zerfällt theilweise.

Die Varietät II stimmt in ihrem Aussehen mit der in Folge atmosphärischer Einflüsse mehlig gewordenen Varietät I überein.

Die Varietät III kommt in ansehnlichen Massen, in leberbraunen, undurchsichtigen Knollen, selten unter 30 Cm. und nicht leicht über 150 Cm. im Durchmesser in der sogenannten Wedelkohle und als linsenförmige Ausscheidung conform der Schichtung vor.

Dieses Harz hat flach muschlig bis nahezu ebenen Bruch, schwachen Fettglanz und ein spezif. Gewicht = 1.19. Zerrieben hat die pulverige Masse eine etwas lichtere Farbe als das Harz.

Die Varietät I löst sich in Alkohol zum größten Theile zu einer orangefarbenen Flüssigkeit auf, die beim Verdunsten zu einer hyazintroten Masse eintrocknet.

Varietät II gibt beim Lösen einen Rückstand, der bei III noch größer ist.

Alle drei Varietäten sind in concentrirter Schwefelsäure mit tiefdunkelroter Farbe löslich; im Glasrohr erhitzt, geben sie zuerst Wasser unter Entwicklung eines aromatischen Geruches, schmelzen unter Aufblähen und Zersetzung zu einer dunkelrotbraunen Masse, wobei ein widerlich riechendes bräunliches Oel abdestilliert.

Die Harze brennen mit hell leuchtender, rötlichgelber, stark rufsender Flamme und hinterlassen nach dem Verbrennen Asche.

Sie bestehen wahrscheinlich aus zwei verschiedenen Harzen, da die weingeistige Lösung durch alkoholische Bleizuckerlösung nur theilweise gefällt wird.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist noch intensiv gefärbt und gibt ein rotbraunes amorphes Harz. Ein ganz ähnliches lässt sich aus dem Niederschlage nach der Zersetzung und Entfernung des Bleies gewinnen.

Die Varietät I scheint dem oben erwähnten Jaulingit nahe zu stehen. Dieser besteht aus zwei Harzen, von denen das eine in Schwefelkohlenstoff löslich, das andere unlöslich ist; auch Varietät I besteht aus einem in Schwefelkohlenstoff löslichen und einem darin unlöslichen Theil. Ein Unterschied liegt in den geringen Härte- und Gewichts-differenzen und in dem Umstande, dass der Janlingit beim Verbrennen keine Asche hinterlässt.

Das neben den Harzvarietäten vorkommende zähflüssige Harz wurde in der Mitte des Kohlenflötzes neben Hartit, diesen zum Theil braunrot färbend, in einer Schichtungskluft, deren Hangendbegrenzung aus einer mehr taub werdenden Kohle bestand, während das Liegende einem unter 15 Grade sich verflächenden compacten Lignitflötze angehört, gefunden. Es zeigte in dünnen Schichten rotbraune Färbung. Seine Bildungszeit ist eine jüngere als jene des Hartits und der drei festen Harze. Verschiedene Versuche von F. Ullik, welcher aus dem aus Varietät III durch Destillation gewonnenen Oele durch Oxydation mit Salpetersäure ein zähflüssiges Harz darstellte, welches, auf 140° einige Zeit erhitzt, ein festes Harz lieferte, das in seinen Eigenschaften der

Varietät I sehr nahe kommt, haben über den genetischen Zusammenhang dieser fossilen Körper, sowie über die Entstehung des natürlichen flüssigen Harzes zweifellos Aufklärung gegeben.

Piauzit.

Dieses fossile Harz, über welches Haidinger zuerst berichtete, führt seinen Namen von Piauze in Krain, wo es zuerst in einer tertiären Mulde, die von Thonschiefergebilden umgeben ist, gefunden wurde.

Der Piauzit bildet daselbst bis 30 Cm. mächtige Gangtrümmer in der Braunkohle und im bituminösen Holze und scheint während des Prozesses der Braunkohlenbildung aus der wahrscheinlich in natürlichem Zustande sehr harzreichen Substanz des Holzes ausgepresst worden zu sein.

Auch im bituminösen Holze selbst bildet er schwächere Lagen, sowie ausgefüllte Sprünge, und diese sind insbesondere von glatten Druckklüften senkrecht auf die Längenstruktur des Holzes durchsetzt.

Nach einer brieflichen Mittheilung des Bergrates Trinker wird der Piauzit in Johannesthal im Okonelkabaue gefunden und ist nicht an bestimmte Lokalitäten gebunden, kommt in allen Flötztheilen und in den verschiedenen Aufschlusshorizontalen vor und zwar entweder in Nestern oder in absätzigen Schichten, letztere in der ganzen Hauptstreichungsrichtung, so, dass er so auftretend für sich gewonnen werden konnte. Er ist stets kurzklüftig und wenn er auch in Stücken gewonnen wird, zerbröckelt er leicht und bald an der Luft, ist schwärzlichbraun mit lebhaft lichtbraunem Strich und besitzt, grubenfeucht, eine dunklere Farbe und einen lebhaften Glanz. Bedeutend ist sein Vorkommen in Steiermark. Er wurde in jüngster Zeit in Seegraben bei Leoben und früher zu Bresno bei Tüffer gefunden. Die Braunkohlenformation, welche sich von Tüffer über Gouze und Hrastnigg gegen Trifail und Sagor in Krain zieht, birgt dieses fossile Harz fast in allen daselbst bestehenden Gruben spärlich in Nestern und schwachen Bänken der Kohle.

Im Michaeliberg bei Tüffer wurde bisher am meisten Piauzit gefunden. Er ist sammtschwarz, durch Abreibung äußerlich schwärzlichbraun, mit unkrySTALLINISCHER, dünnblättriger und stengelblättriger Absonderung; untergeordnet sind schmale Piauzitlagen von dichter Beschaffenheit, die Stengel nahezu rechtwinkelig schneidend, im Aeußeren täuschend ähnlich der alten Blätter- und Schieferkohle.

Das spez. Gewicht = 1.186, die Härte = 2, während nach früheren Angaben über das Harz von Piauze dessen spezif. Gewicht 1.22, die Härte 1.5 betrug.

Der Piauzit ist nicht selten von feinkörnigem Pyrit durchzogen, Krystalle $\infty 0 \infty$ desselben bergend. Er ist in den feinsten Splittern durchscheinend. Der von Bresno, über den ich die Resultate einer eingehenderen Untersuchung an anderer Stelle in Kürze veröffentlichen werde, mit kolophoniumbrauner Farbe.

Er ist spröde und leicht zerreiblich, ohne erdig zu sein; auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt er bei 315° zu einer schwarzen pechartigen Masse, kocht und verbrennt mit heller, gelber Flamme, ziemlichem Rauche und eigentümlich aromatischem Geruche. Er hinterlässt einen schwarzen blasigen Rückstand, der, vor dem Lötrohre ausgekohlt, grau wird und zu grünlichen Kugeln zusammenschmilzt, die ein alkali-eisenhaltiges Silikat darstellen.

Im Glasrohre erhitzt, schmilzt er leicht, gibt Wasser, entwickelt dann schwere, graue und braune Gase, die an den Wänden des Glases ein grünbraunes Oel absetzen. Vollständig verbrannt, hinterlässt der Piauzit von Piauze 5.96 Proz. Asche; Verfasser hat im Piauzit von Johannesthal 1.64 Proz. gefunden.

Der Piauzit ist in Alkohol, Steinöl und Benzol zum Theil, in Aether fast vollständig löslich. Mit rauchender Salpetersäure färbt er sich gelbbraun, mit Aetzkali geschmolzen oxydiert er träge, doch konnte bei einem Versuche, der mit dem Piauzit von Bresno angestellt wurde, Brenzkatechin deutlich durch Reaktionen nachgewiesen werden.

Das Material von Johannesthal ist ohne Reinigung für eine organische Elementar-Analyse nicht tauglich, da es viel Blätterkohle beigemischt enthält; der Piauzit von Bresno, wie er jetzt zur Untersuchung zu Gebote steht, ist rein und kann demnach derselben unterzogen werden.

Der viele Rufs, welchen der Piauzit beim Verbrennen absetzt, veranlasste die technische Anwendung desselben zum Anschwärzen der Giessformen bei dem Eisengusswerke in Piauze; die Versuche, welche die Gasbeleuchtungsgesellschaft in Agram zur Erzeugung von Leuchtgas damit anstellte, waren nicht befriedigend, da dem Gas viel Schwefelwasserstoff beigemischt war, der von dem Pyrite stammt, mit welchem der Piauzit, wie erwähnt, sehr oft durchdrungen ist. —

Trinkerit soll nach einer Mittheilung des Professors J. Rumpf auch in Steiermark gefunden worden sein.

Dr. A. F. Reibenschuh.

